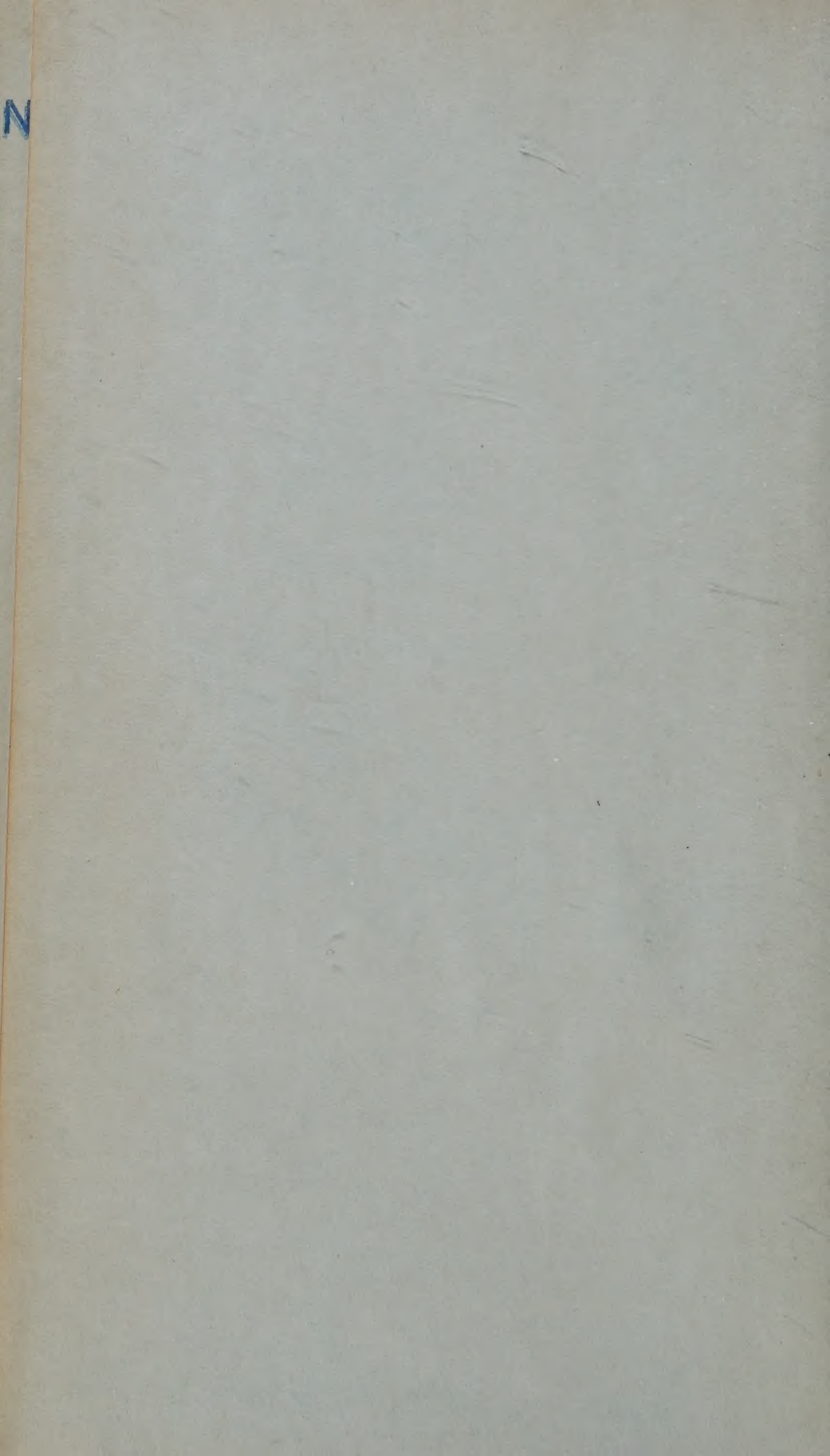

LUX ET VERITAS



ANNALES
DE PHYSIQUE

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

Maurice de BROGLIE, Jean CABANNES,

Aimé COTTON et Gustave RIBAUD

TOME 6

— 1951 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

RECHERCHES SUR LA LUMINOSITÉ, LE CONTRASTE ET LA RÉSOLUTION DE SYSTÈMES INTERFÉRENTIELS A ONDES MULTIPLES. UTILISATION DE COUCHES MINCES COMPLEXES

Par Charles DUFOUR
Agrégé de Physique.

SOMMAIRE. — Le présent travail est une étude des possibilités de l'étalon interférentiel de Fabry-Pérot dans le domaine des raies faibles et particulièrement des raies faibles voisines des raies intenses. La première partie est une étude comparative de la luminosité des différents systèmes dispersifs. Si nous définissons la luminosité d'un appareil par le flux maximum utilisable avec le maximum de résolution, nous constatons que tous les appareils dispersifs : prisme, réseau, lame de Lummer sont équivalents, tandis que l'étalon de Fabry-Pérot permet l'utilisation d'un faisceau incident beaucoup plus étendu. Le rôle de la diffraction, l'importance de la géométrie du faisceau incident, les conditions imposées par le récepteur : cellule ou plaque photographique, sont analysés. La conclusion de cette discussion est en faveur de l'emploi de l'étalon associé à une cellule photoélectrique.

Ayant ainsi légitimé l'emploi d'un étalon de préférence à tout autre système dispersif, nous avons essayé d'améliorer la luminosité des appareils réels par un choix convenable des couches semi-transparentes. Après avoir rappelé les résultats connus pour les couches d'argent et d'aluminium, nous avons montré l'intérêt des combinaisons de couches non métalliques du type : SZn-cryolithe-SZn-cryolithe-SZn... Par exemple un tel ensemble de 7 couches permet d'atteindre un facteur de réflexion dépassant 0,90 avec une absorption inférieure à 0,02, au milieu du spectre visible. Ces couches se conservent plus d'un an sans altération sensible. La luminosité de l'étalon est doublée ou triplée par rapport aux couches d'argent de même facteur de réflexion. Un autre type de couche multiple d'argent

...cation périodique éditée avec le concours
...entre National de la Recherche Scientifique.

amélioré par deux couches transparentes est préconisé pour les étalons dont le facteur de réflexion est compris entre 0,90 et 0,98.

Les couches Ag-cryolithe-SZn permettent de conserver à l'étalon une transparence de l'ordre de 0,25 pour des facteurs de réflexion dans le visible aussi élevés que 0,95. Les calculs théoriques relatifs aux propriétés de ces couches sont donnés, l'appareillage spécial d'évaporation sous vide pour les réaliser est décrit, ainsi que l'appareillage de contrôle des propriétés optiques.

La troisième partie de l'exposé est consacrée à l'étude des performances (surtout au point de vue du contraste) de l'étalon seul, puis des combinaisons d'étalons. Après une description sommaire de l'appareillage utilisé au Laboratoire de Bellevue, notamment pour les enregistrements d'anneaux de Fabry-Pérot à l'aide de cellules à multiplicateurs d'électrons, les différents défauts des étalons réels sont passés en revue. Les imperfections des surfaces font l'objet d'une étude plus approfondie ; elles limitent les possibilités des couches semi-transparentes, ainsi il paraît difficile de dépasser un contraste de 500 à l'aide d'un étalon seul.

Différentes combinaisons d'étalons sont ensuite étudiées : étalons en série avec focalisation intermédiaire ou non, étalon unique traversé deux fois, étalon contracté formé par la réunion de deux étalons en série rapprochés jusqu'à confusion de la deuxième lame semi-transparente du premier et de la première lame du second. Les avantages et les inconvénients de ces différents systèmes sont discutés en fonction des résultats théoriques et expérimentaux. En conclusion on peut affirmer que les combinaisons d'appareils interférentiels permettent d'atteindre des contrastes de l'ordre de 10 000 avec une luminosité acceptable grâce à la substitution à l'argent des couches multiples préconisées.

De plus les résultats théoriques obtenus sur les couches d'argent améliorées par des couches transparentes, ainsi que sur les combinaisons d'étalons dépassent le cadre de l'utilisation spectroscopique et sont applicables à différents systèmes de couches minces. Ils ont déjà reçu des applications dans le domaine des filtres interférentiels.

INTRODUCTION

Le problème de la recherche spectroscopique de raies très faibles voisines de raies intenses fut abordé en 1939 par M. P. Jacquinot pour essayer de mettre en évidence un isotope stable de l'hélium de masse 5 (1). Les techniques nouvelles mises en œuvre avec utilisation de l'autoabsorption (2) dans un tube spectroscopique vu en « bout », avec affaiblissement des éclairements parasites dus à la diffraction à l'aide d'un diaphragme spécial sur l'objectif du spectrographe (3), permirent la découverte de tout un spectre nouveau de l'hélium composé de raies très faibles (4).

Ces raies, dues à des transitions interdites sont très proches des raies normales ; c'est ainsi que la raie jaune possède un satellite distant d'un peu plus d'un angström et dix mille fois plus faible qu'elle. Seul, un spectrographe à grande résolution et à grande pureté de spectre comme le grand spectrographe à prisme liquide de Bellevue pouvait permettre la mise en évidence de raies aussi difficilement décelables.

Je ne disposais pas à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand d'un tel instrument, et, de plus, il pouvait être utile pour certaines études, de dépasser la résolution accessible aux spectrographes. C'est pourquoi M. P. Jacquinot me demanda d'aborder le problème des satellites faibles par les moyens de la spectroscopie interférentielle.

Le présent travail est une étude des possibilités de l'étalon interférentiel de Fabry-Pérot (ainsi que des combinaisons d'étalons) dans ce domaine. La première partie compare les différents systèmes dispersifs ; elle met en évidence la supériorité de l'étalon interférentiel.

Après une deuxième partie consacrée aux couches semi-transparentes, l'étalon et les combinaisons interférentielles spécialement adaptées à l'étude des satellites faibles font l'objet de la troisième partie.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS SUR LA LUMINOSITÉ DES APPAREILS DISPERSIFS

CHAPITRE PREMIER

§ 1. **Choix d'une définition de la luminosité.** — Pour simplifier l'exposé, nous nous occuperons tout d'abord des appareils dans lesquels la dispersion s'effectue dans une seule direction. Nous considérerons alors uniquement l'étendue du faisceau émergent dans le plan de la dispersion, et nous définirons pour cela l'étendue « linéaire » dans le sens de la dispersion : produit de l'angle de champ par le diamètre de l'objectif de projection, ou encore produit de l'angle d'ouverture par la dimension du champ dans le sens de la dispersion. Dans le sens perpendiculaire à la dispersion on dispose librement de la géométrie du faisceau.

Nous pouvons caractériser la luminosité d'un spectrographe par l'étendue linéaire du faisceau émergent dans le sens de la dispersion. Si la largeur de l'image, pour une raie monochromatique, reste égale

au grain de la plaque photographique, l'étendue linéaire du faisceau émergent est proportionnelle à l'angle d'ouverture et nous retombons sur l'expression classique de la luminosité d'un spectrographe.

Trois remarques s'imposent :

a) Quand on veut exprimer numériquement l'étendue du faisceau émergent qui concourt à la formation d'une raie image, on choisit en général le champ ou l'angle de champ qui correspond à la largeur à mi-hauteur de l'image. Ceci revient à supposer implicitement que la répartition des éclairements dans la raie a la forme rectangulaire représentée figure 1*a*. En fait, la grandeur qui caractérise la raie image n'est pas l'étendue géométrique du faisceau, mais l'énergie transportée par le faisceau, et pour la calculer, nous devons tenir compte de la répartition réelle des éclairements dans l'image (fig. 1*b*). Nous pourrons cependant comparer les différents appareils dispersifs sans utiliser cette remarque, puisque la forme de la courbe 1*b* reste sensiblement la même quel que soit l'instrument, spectrographe ou interféromètre (5).

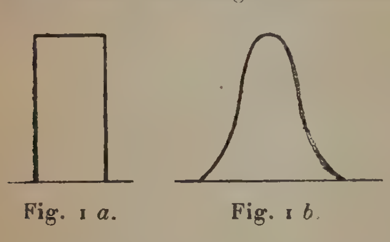


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

b) La définition de la luminosité d'un appareil dispersif par l'étendue linéaire du faisceau émergent se révèle fort incommode pour la comparaison des spectrographes aux interféromètres et aussi des divers types d'appareils interférentiels entre eux. Dans ces derniers appareils, on ne peut en effet définir l'étendue du faisceau émergent. Par exemple, un faisceau incident oblique va donner, après traversée d'un étalon interférentiel une infinité de faisceaux d'intensité progressivement décroissante et les termes d'étendue ou d'ouverture du faisceau global émergent n'ont pas de signification simple. Cette difficulté tombe d'elle-même si nous raisonnons sur le faisceau incident qui concourt à la formation d'une raie ou frange sur la plaque photographique.

c) Nous avons développé, dans une publication antérieure (5), les conditions optima de compromis entre résolution et luminosité dans les appareils dispersifs, qu'il s'agisse d'appareils photographiques ou photoélectriques. Nous avons trouvé que la fente d'entrée pour les spectrographes ou réseaux devait avoir une largeur voisine de la largeur de diffraction dans le cas d'un appareil sans aberrations. Nous nous placerons toujours dans ce cas pour l'étude qui va suivre, et dans des conditions équivalentes pour les appareils interférentiels.

En résumé, nous prendrons comme terme de comparaison de la luminosité des différents appareils dispersifs entre eux, l'étendue du faisceau incident qui transporte la même énergie que le faisceau

émergent qui concourt à la formation de l'image d'une raie, en nous plaçant dans les conditions énoncées plus haut.

§ 2. — Nous allons maintenant calculer de telles étendues de faisceaux pour les différents appareils dispersifs :

1° *Spectrographes à prisme, à réseau, réseau à échelon.* — Soit AB la largeur d'image de diffraction pour une fente infiniment fine et une radiation rigoureusement monochromatique. Puisque nous prenons une fente d'entrée de même largeur $\frac{AB}{f} = \varepsilon$, afin d'avoir un bon compromis entre résolution et luminosité, nous aurons pour l'étendue « linéaire » du faisceau incident que nous désirons calculer :

$$U = a\varepsilon \text{ avec } \varepsilon = \frac{\lambda}{a} \text{ d'après les lois de la diffraction.}$$

Soit : $\boxed{U = \lambda}$ (a = largeur utile de l'objectif de projection) (fig. 2).

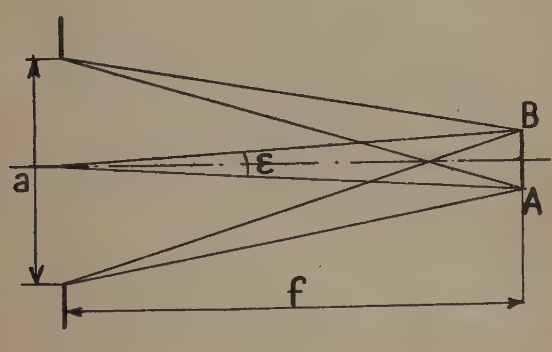


Fig. 2.

Ceci dans le cas du prisme, mais le raisonnement et les résultats sont absolument identiques pour le réseau ou le réseau à échelon.

2° *Etalon interférentiel à entrée claire* (fig. 3). — Rappelons (6) que cet appareil est un etalon de Fabry-Pérot incliné suffisamment sur la direction moyenne du faisceau incident pour qu'on puisse ménager une fente d'entrée dans la première couche semi-transparente de l'appareil classique. Le premier miroir peut être ainsi rendu opaque et nous supposerons que son facteur de réflexion est égal à l'unité, c'est-à-dire que l'appareil n'absorbe pas d'énergie.

Dans un tel appareil, il n'y a plus de fente conjuguée du plan image. Nous pourrons utiliser une source étendue de brillance uniforme et nous obtiendrons des fragments d'anneaux d'égale intensité

dans le plan focal image. Si le champ est assez réduit dans la direction perpendiculaire à la dispersion, nous obtiendrons pratiquement des segments de droite.

Le principe de la conservation de l'énergie nous indique alors que la diffraction et les interférences joueront de telle sorte que l'énergie concentrée dans un anneau soit égale à l'énergie qui, l'interféromètre escamoté, serait répartie uniformément dans l'intervalle qui sépare deux anneaux. Autrement dit, l'énergie pour un anneau est celle du faisceau incident qui, géométriquement, donne un champ qui couvre exactement l'intervalle entre deux anneaux (Remarquons qu'il s'agit là uniquement d'une correspondance énergétique et qu'en fait un faisceau beaucoup plus étendu peut contribuer à l'éclairement d'un anneau, ainsi que des anneaux voisins, comme nous le verrons plus loin en étudiant le rôle de la diffraction).

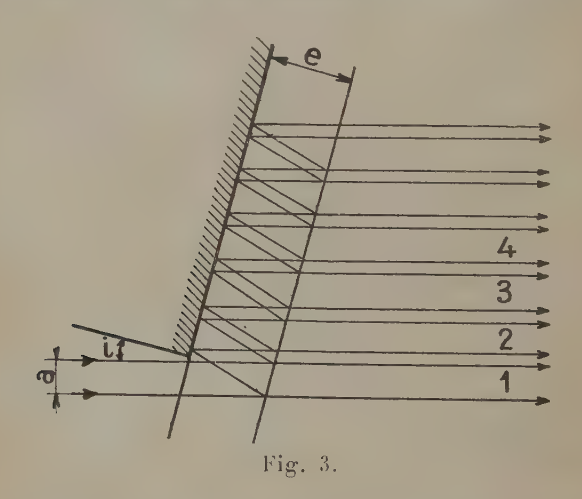


Fig. 3.

Soit Δi l'écart angulaire de deux anneaux successifs, loin du centre on peut écrire $\Delta i = \lambda/2ei$, et si les faisceaux émergents successifs 1, 2, 3 sont contigus $i = a/2e$ en appelant a la hauteur de la fente d'entrée et e l'épaisseur de l'étalon.

L'étendue que nous voulons calculer est $U = a\Delta i$:

$$U = a\Delta i = a\lambda/2ei = a\,\frac{\lambda}{2ea/2e} = \lambda.$$

Soit encore : $\boxed{U = \lambda}$

3° *Lame de Lummer* (fig. 4). — Il n'y a aucune différence entre la lame de Lummer et l'étalon à entrée claire si nous raisonnons sur les

faisceaux, avant la réfraction limite, comme le principe de la conservation de l'énergie nous permet de le faire :

$$a = 2e \sin r \quad \text{et} \quad 2e \sin r \, \Delta r = \lambda$$

en rappelant Δr l'intervalle angulaire de deux anneaux rapporté au milieu d'indice n de la lame. L'étendue dans le verre, que nous désirons calculer est $a\Delta r$:

$$a\Delta r = \frac{2e \sin r\lambda}{2ne \sin r} = \frac{\lambda}{n} \text{ soit dans l'air : } \boxed{U = \lambda}$$

pour le faisceau incident.

Une première conclusion partielle s'impose : tous les appareils dispersifs étudiés : prisme, réseau à échelon, étalon de Fabry-Pérot à entrée claire, lame de Lummer, se valent théoriquement au point de

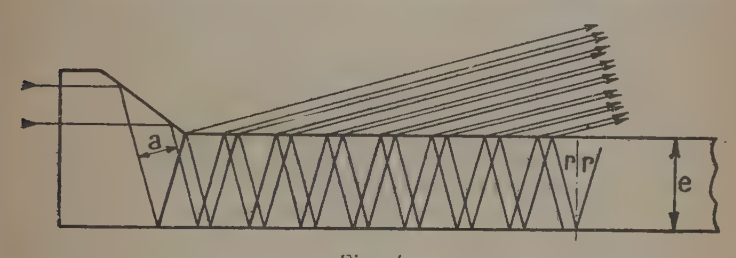


Fig. 4.

vue de la luminosité à condition de les utiliser dans les meilleures conditions géométriques. Il peut paraître étonnant *a priori* que l'étendue linéaire du faisceau incident qui définit la luminosité puisse être évaluée sans tenir compte de la résolution, ni de la dispersion angulaire de l'appareil ; mais nous devons remarquer que la résolution intervient implicitement par l'intermédiaire des hypothèses initiales qui fixent les conditions d'utilisation (fente d'entrée de largeur égale à la largeur de diffraction dans le cas du spectrographe).

Quant à la dispersion angulaire, elle conserve une importance pratique. Comparons, en effet, deux appareils du même type : étalon à entrée claire et lame de Lummer. Supposons que les dimensions de ces deux instruments soient les mêmes dans le sens perpendiculaire à la dispersion. La lame de Lummer va présenter, à pouvoir séparateur égal, une dispersion angulaire beaucoup plus grande que l'étalon, du fait de la réfraction sous une émergence voisine de l'émergence rasante.

Pour obtenir des dispersions linéaires identiques sur la plaque photographique à l'aide de ces deux appareils, nous devrons équiper

l'étalon avec un objectif de distance focale beaucoup plus grande que celle de l'objectif de la lame de Lummer. Il en résultera une ouverture beaucoup plus élevée pour ce dernier instrument dans le plan perpendiculaire à la direction de la dispersion. Pour rétablir l'égalité entre les deux appareils, il sera nécessaire d'utiliser derrière l'étalon à entrée claire une optique cylindrique.

Nous voyons donc que l'équivalence des différents systèmes dispersifs reste toute théorique et que, suivant l'utilisation, on aura un intérêt pratique à choisir l'un ou l'autre des appareils précités. Ces dernières considérations ne sont plus valables si le récepteur est une cellule photoélectrique au lieu d'une plaque photographique. L'ouverture n'intervient plus en effet et la lame de Lummer n'a même plus d'avantages pratiques sur l'étalon à entrée claire.

§ 3. **Etalon interférentiel de Fabry-Pérot normal.** — Nous allons tout d'abord comparer l'étalon normal à deux lames identiques à l'étalon à entrée claire dans le cas du faisceau incident oblique.

Nous supposons que le facteur de réflexion des deux lames semi-transparentes de l'étalon normal est tel que la figure d'interférence par transmission reste la même que celle de l'étalon à entrée claire. La figure par réflexion est alors complémentaire (rappelons qu'on a supposé nulle l'absorption des lames).

Appelons N le nombre de faisceaux de l'appareil interférentiel à ondes multiples de même intensité (échelon par exemple) qui équivaut à l'étalon de Fabry-Pérot au point de vue largeur relative des franges d'interférence. Nous aurons en gros une fraction $\frac{N-1}{N}$ de l'énergie incidente qui se retrouvera dans les anneaux par réflexion et une fraction $1/N$ environ dans les franges par transmission [1].

Nous pourrons dire que le rendement énergétique de l'étalon à entrée claire est 1 puisque toute l'énergie incidente se retrouve dans le faisceau émergent, alors qu'il est voisin de $1/N$ pour l'étalon employé de façon usuelle.

Nous pourrons cependant obtenir plus de luminosité dans ce dernier cas la hauteur du faisceau n'étant pas limitée par la fente d'entrée claire de hauteur $a = 2ei$.

Si H est la hauteur du faisceau incident, la luminosité de l'étalon normal est $\frac{H}{a}\frac{1}{N}$ fois celle de l'étalon à entrée claire correspondant, c'est-à-dire $\frac{H}{Na}\lambda$. Il n'y a de limitation à l'étendue $U = \frac{1}{N}\frac{H}{2ei}\lambda$ que par la dimension des lames de l'étalon ; aussi pourrons-nous obtenir

(1) Cela suppose la répartition des intensités dans la raie selon la figure 1*a*.

des valeurs de U beaucoup plus élevées que dans les systèmes précédemment étudiés malgré le faible rendement global de l'instrument.

Exemple : Des anneaux de largeur 1/10 de l'interfrange ($N = 10$) sont donnés par un étalon de $e = 5$ mm. d'épaisseur. On observe les anneaux voisins du dixième anneau soit $i \# 1/30$ radian.

$a = 2ei = 1/3$ mm. si les lames ont un diamètre utile de 30 mm. :

$$H = 30 \text{ et } H/a \# 100 \qquad \text{d'où :} \qquad U \# 10\lambda;$$

plus l'incidence i sera faible, plus a sera petit et $\left(\frac{H}{a}\right)$ grand. Par suite, un étalon interférentiel de dimensions données sera utilisé avec une luminosité maximum pour les anneaux centraux. On ne peut plus alors le considérer comme un appareil dispersif dans une seule direction et assimiler les anneaux à des segments de droite. D'autre part, la dispersion angulaire ne peut même pas être considérée comme constante entre deux anneaux successifs et il est difficile de préciser des conditions d'emploi analogues à celles qui ont été envisagées plus haut (notamment largeur de raie = dimension du grain de la plaque) sauf dans le cas de l'association étalon-cellule photo-électrique. On peut alors facilement calculer l'étendue du faisceau incident utile pour des fentes circulaires d'exploration de largeur égale à la largeur à mi-hauteur des anneaux.

Contrairement aux appareils à rendement unité cette étendue dépend explicitement de la résolution. Un calcul simple montre que la luminosité (définie ici par l'étendue et non l'étendue linéaire) est inversement proportionnelle à la résolution (5) [1].

§ 4. Rôle de la diffraction dans l'étalon de Fabry-Pérot. — *a) Rôle du diaphragme d'entrée placé avant l'étalon.* — Nous venons de voir que les appareils dispersifs se rangent en deux classes : les instruments à rendement unité, mais à luminosité limitée ; un instrument à rendement d'autant plus faible (1/N) que les franges d'interférence sont plus fines mais dont la luminosité n'est pas limitée, du moins par des raisons théoriques essentielles. Il y a lieu d'étudier

(1) $\varphi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = \frac{4\pi ne(1 - \cos r)}{\lambda} = \frac{2\pi ner^2}{\lambda}$ (voir notations, IIe partie, chap. Ier).

$r^2 = \frac{\lambda}{2ne} \frac{\varphi}{\pi}$ L'angle r pour la demi-largeur du 1er anneau central correspond à $\varphi/\pi = 1/N$ si N est la finesse des anneaux ; d'autre part, l'ordre d'interférence est $p = \frac{\lambda}{2ne}$.

$r^2 = \frac{1}{pn} = \frac{1}{R}$ puisque la résolution $R = pN$. L'étendue du faisceau, proportionnelle à r^2 et à la surface de l'étalon est donc bien inversement proportionnelle à la résolution.

si des systèmes interférentiels à luminosité non limitée et à rendement unité restent possibles. Pour cela nous allons analyser le rôle de la diffraction dans le fonctionnement de l'étalon interférentiel de Fabry-Pérot.

Soit un diagramme d'entrée M_0N_0 placé devant la première lame de l'étalon. Nous pouvons calculer la répartition des éclairements dans la figure d'interférence par transmission obtenue dans le plan focal de l'objectif en supposant l'étalon enlevé et en prenant comme sources les images M_1N_1, M_2N_2, etc., de M_0N_0 données par les miroirs semi-transparents parallèles (fig. 5). Pour un incident donné,

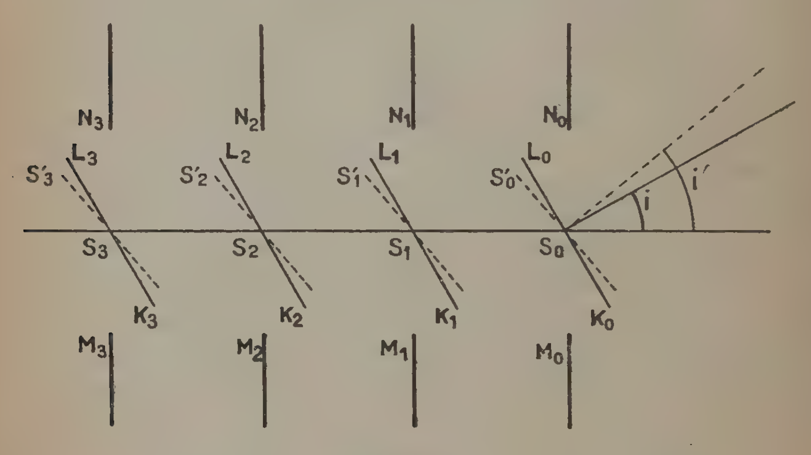


Fig. 5.

les surfaces d'onde $S_0S_1S_2S_3$. . sont synchrones et limitées à une largeur $K_0L_0 = M_0N_0 \cos i$.

La répartition des éclairements dans le plan focal image est alors celle des franges d'interférences entre les rayons issus des sources $S_0S_1S_2$..., franges inscrites dans la figure de diffraction d'un point source à l'infini à travers l'ouverture K_0L_0.

Si nous considérons un point source différent, qui donne un faisceau de rayons parallèles sous une incidence i', nous avons une figure de diffraction presque identique, mais centrée sur la direction i', *alors que la figure d'interférence n'a pas changé*. Les sources S'_0, S'_1, S'_2, S'_3... sont en effet centrées sur S_0, S_1, S_2... et sont encore synchrones puisque S'_1, S'_2,.. sont déduites de S'_0 par simples translations successives d'amplitude $2ne$. C'est là la différence essentielle avec les systèmes interférentiels à ondes multiples (comme le réseau à échelon) pour lesquels la modification de l'incidence i s'accompagne d'un

déplacement angulaire correspondant de la figure d'interférence. Toute augmentation du diamètre apparent de la source dans la direction de la dispersion provoque le brouillage de la figure observée, alors qu'avec l'étalon interférentiel, seul a lieu le déplacement de la figure de diffraction enveloppe, la figure d'interférence restant fixe.

Comme les radiations émises par les différents points de la source sont incohérentes entre elles, on obtiendra l'éclairement dans le plan focal de l'objectif en ajoutant les éclairements des figures d'interférence dues à chacun des points formant la source (et non les amplitudes).

Finalement, nous constatons qu'en aucun cas le pouvoir de résolution n'est affecté par les dimensions du diaphragme placé *avant* l'étalon Fabry-Pérot.

Seule la figure de diffraction enveloppe de la figure d'interférence varie selon les dimensions du diaphragme M_0N_0. Par exemple, si M_0N_0 est très étroit, la figure de diffraction d'un point source est très étalée et on peut dire que l'énergie provenant de ce point concourt à l'éclairement de plusieurs franges de la figure d'interférence.

Par contre, si D est grand, il y a pratiquement correspondance ponctuelle entre source et plan focal image. On peut alors raisonner comme si la diffraction n'intervenait pas, quand on considère notamment la conservation de l'énergie pour un faisceau incident de direction donnée.

b) *Rôle du diaphragme placé* derrière *l'étalon.* — Dans ce qui précède, nous avons supposé les lames non limitées, c'est-à-dire, une infinité de sources telles S_0, S_1, S_2... de brillance décroissant en progression géométrique de raison R^2.

En fait, certains faisceaux émergents sont toujours diaphragmés, ne serait-ce que par les limites de l'étalon lui-même. Il en résulte des modifications de la figure observée qui peuvent être prévues en considérant les éclairements dans le plan focal image comme une fonction déduite des amplitudes et des phases dans le plan de la pupille de sortie de l'étalon par une transformation de Fourier (7) (8).

Nous pouvons prévoir de façon plus élémentaire les effets d'un diaphragme placé après l'étalon dans certains cas limités. Prenons, par exemple, un faisceau très incliné limité par un diaphragme d'entrée M_0N_0 de faible hauteur. Le diaphragme de sortie beaucoup plus grand que M_0N_0 va laisser passer intégralement un certain nombre de faisceaux et couper ceux qui proviennent des sources S de rang élevé, c'est-à-dire de ceux qui ont subi un grand nombre de réflexions. Tout se passe comme si nous avions remplacé l'infinité de sources synchrones S par un nombre limité de sources.

Le diaphragme placé *après* l'étalon va donc modifier la figure d'interférence sans changer la forme de la figure de diffraction enveloppe. Le pouvoir séparateur est diminué ainsi que le contraste (par

relèvement du fond entre deux anneaux). Nous reviendrons plus loin quantitativement sur cet effet (III[e] partie, chap. II, § 2).

c) *Diffraction et conservation de l'énergie.* — Nous nous sommes posé la question de savoir s'il était possible de concevoir des appareils à rendement unité sans limitation d'étendue, c'est-à-dire des appareils qui auraient à la fois les avantages de l'entrée claire au point de vue rendement énergétique et de l'étalon usuel pour l'étendue du faisceau incident.

On pourrait, par exemple, imaginer un étalon par réflexion dont la première couche semi transparente aurait des propriétés spéciales et donnerait au premier rayon réfléchi un changement de phase tel qu'il fasse partie de la série d'Airy formée par les rayons suivants. On obtiendrait ainsi un étalon par réflexion qui donnerait la même figure qu'un étalon par transmission sans perte d'énergie et sans limitation d'étendue, au moins théoriquement. Nous allons montrer l'impossibilité de tels systèmes :

— Dire que le rendement énergétique global reste 1 signifie que l'éclairement au sommet d'un anneau est supérieur à l'éclairement géométrique, étalon enlevé puisque la conservation de l'énergie globale s'écrit :

$$\text{Surface } (abcdefgh) = \text{surface du rectangle } (ghij) \text{ (fig. 6)}.$$

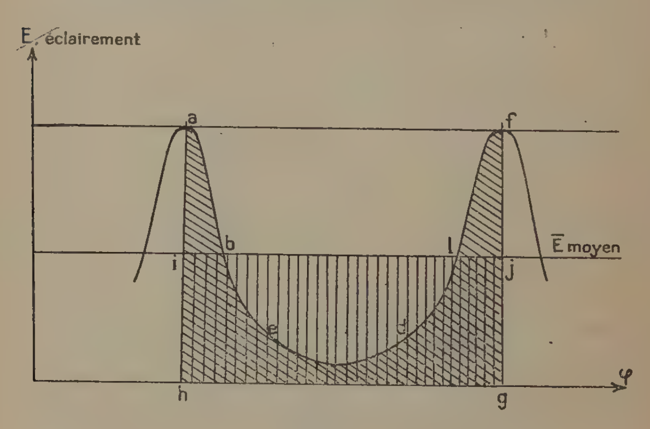


Fig. 6.

— Dire que l'étendue du faisceau incident ne reçoit pas de limitation théorique, c'est supposer à la limite que le diaphragme M_0N_0 est aussi grand qu'on veut et, par suite, que la diffraction peut ne pas intervenir. Il y a alors correspondance pratiquement ponctuelle entre les points géométriquement conjugués du plan source et du plan

image. Puisque l'éclairement du sommet d'un anneau est très supérieur à l'éclairement moyen qui correspond au facteur de transmission unité du système, nous sommes amenés à donner à l'appareil interférentiel une transparence ou un facteur de réflexion > 1 pour certaines incidences, ce qui est en contradiction avec la conservation de l'énergie d'un faisceau incident de direction donnée qui suit les lois de l'optiqu géométrique.

Pour les incidences correspondant au fond entre deux anneaux, nous aurons, au contraire, un facteur de transparence < 1 ce qui est incompatible avec l'hypothèse faite qu'aucune absorption ne se produit dans l'appareil interférentiel supposé parfait.

D'une façon plus générale, on pourrait simplement dire : à la limite quand la largeur de la figure de diffraction tend vers zéro, il y a correspondance ponctuelle entre source et image et la conservation de l'énergie impose une transparence (ou une réflexion) égale à 1 quelle que soit l'incidence : $\mathcal{C}(i) = 1$. L'éclairement de l'image est alors uniforme si la source a une brillance uniforme et il est impossible d'observer des anneaux ou toute autre figure d'interférence.

Examinons maintenant à nouveau le cas de l'étalon à entrée claire ou de la lame de Lummer. On peut considérer que tous les points de la source concourent à l'éclairement d'un point de l'image, du fait de la diffraction. La notion de facteur de transmission, dans une direction donnée, perd ainsi tout son sens. On conservera cependant pour des raisons de commodité l'expression numérique du facteur de transmission en fonction de l'incidence (même pour les valeurs supérieures à 1) pour calculer l'éclairement dans la figure d'interférence *si la source est suffisamment étendue.* On ne pourra pas le faire pour des sources de petites dimensions, par exemple de l'ordre de grandeur du conjugué géométrique d'un interfrange dans le plan objet.

En résumé, nous ne pourrons avoir conservation globale de l'énergie incidente (rendement unité) que pour des appareils interférentiels où la diffraction joue un rôle important, ce qui ramène au cas d'une lucarne d'entrée de faibles dimensions et à une étendue de faisceau limitée.

La diffraction permet dans ce cas d'expliquer l'existence de facteurs de transmission *apparents* supérieurs à l'unité, sans entorse au principe de la conservation de l'énergie.

CHAPITRE II

Choix d'un appareil interférentiel pour l'étude des satellites faibles.

§ 1. Les qualités essentielles d'un appareil dispersif destiné à la mise en évidence des satellites faibles, sont, par ordre d'importance :

— le grand contraste, c'est-à-dire faible éclairement entre les raies ou franges ;

— l'absence de raies parasites ou « ghosts » d'intensité égale ou supérieure au satellite étudié ;

— la grande luminosité, le satellite faible en valeur relative étant en général de faible intensité en valeur absolue.

Un bon contraste théorique peut être obtenu au moyen d'un quelconque des appareils interférentiels déjà cités. Il suffit pour cela de multiplier le nombre de marches de l'échelon, d'utiliser une lame de Lummer de grande longueur à l'émergence presque rasante, ou de prendre un étalon interférentiel à couches semi-transparentes de facteur de réflexion élevé.

Les « ghosts » nous font rejeter l'échelon et la lame de Lummer, tout au moins pour les instruments de qualité courante. Quant à la luminosité, nous venons de voir que l'étalon interférentiel employé de la façon usuelle présentait sur les autres appareils dispersifs une supériorité considérable.

L'emploi de l'étalon de Fabry-Pérot s'impose donc de préférence à tout autre type d'interféromètre.

Nous allons préciser ses conditions d'emploi suivant le récepteur associé : plaque photographique ou cellule photoélectrique.

§ 2. **Etalon associé à la plaque photographique.** — Nous devons distinguer le cas de la source émettant un faisceau de très faible étendue (emploi d'un tube spectroscopique long vu en bout pour obtenir un renforcement apparent du satellite faible par utilisation de l'auto-absorption) (2).

L'emploi d'un étalon Fabry-Pérot à entrée claire sera intéressant tant que l'étendue des faisceaux émis par la source dans le plan de la dispersion sera très inférieure à $N\lambda$ (voir chapitre Ier, § 3) (6).

La lame de Lummer conviendrait aussi et serait même préférable, si elle était suffisamment parfaite pour ne pas donner de « ghosts ».

Il peut aussi arriver que l'étendue du faisceau qui tombe sur l'étalon soit limitée non par la source, mais par le monochromateur. Si ce monochromateur est utilisé dans les conditions de résolution déjà précisées (fente de largeur égale à la largeur de diffraction), l'étendue utile dans le sens de la dispersion ne dépassera pas λ et nous devrons utiliser aussi un étalon à entrée claire.

Pour l'étude de raies faibles émises par une source d'étendue beaucoup plus grande que $N\lambda$, nous aurons intérêt à utiliser un monochromateur de résolution théorique supérieure à N fois la résolution minimum nécessaire suivi d'un étalon de Fabry-Pérot normal.

§ 3. **Etalon associé à une cellule** (5). — Nous étions obligés, dans le cas photographique pour l'étalon normal, d'avoir un champ spectral au moins égal à l'interfrange. Il en résultait un rendement $1/N$, une fraction $\frac{N-1}{N}$ de l'énergie étant perdue par réflexion.

Si nous nous contentons d'explorer avec une cellule placée derrière une fente la figure d'interférence destinée à la plaque photographique, les conclusions sont évidemment les mêmes qu'au deuxième paragraphe. Mais nous ne sommes pas obligés d'avoir un champ qui couvre l'interfrange si nous provoquons l'exploration par une variation d'épaisseur optique de l'étalon. Ce dernier joue alors le rôle d'un filtre monochromatique à bande passante de longueur d'onde moyenne variable, et la géométrie du faisceau peut être prévue pour que toute l'énergie soit utilisée pour l'épaisseur ne de l'étalon correspondant au sommet d'un anneau sur la cellule.

En conclusion, nous voyons que l'étalon de Fabry-Pérot normal, associé à une cellule photoélectrique, fournit la solution la plus satisfaisante au point de vue énergétique, quelle que soit l'étendue du faisceau émis par la source.

Rappelons que l'étalon de Fabry-Pérot possède, en outre, sur les autres interféromètres à ondes multiples, l'avantage de couvrir avec un jeu de cales, toute la gamme des résolutions.

Nous allons étudier en détail cet instrument dans la deuxième et troisième partie de ce travail : améliorations réalisables sur les miroirs semi-transparents grâce aux progrès récents sur les couches minces multiples, limite des performances d'un appareil unique, et combinaisons d'étalons spécialement adaptées à la recherche des satellites faibles.

DEUXIÈME PARTIE

MIROIRS SEMI-TRANSPARENTS

La recherche des raies faibles au moyen d'étalons interférentiels nécessite des miroirs semi-transparents à faible absorption ; celle des satellites faibles, des miroirs à très faible absorption et facteur de réflexion élevé afin d'obtenir de grands contrastes.

Les couches semi-transparentes classiques d'argent ou d'aluminium conviennent mal à cause de leur trop grande absorption. Nous allons montrer les progrès réalisables en les remplaçant par des couches simples ou multiples de matériaux non absorbants.

Cette étude sera faite sans chercher à exposer les méthodes de calcul des couches minces et en donnant volontairement le pas aux mesures expérimentales sur les considérations théoriques. Les formules seront indiquées simplement dans la mesure où leur application donne des renseignements immédiats sur les couches à préparer. Par contre, nous donnerons avec plus de détails les moyens à mettre en œuvre pour la réalisation des couches multiples preconisées ainsi que pour l'établissement expérimental de leurs caractéristiques.

CHAPITRE PREMIER

§ 1. Rappel des caractéristiques de l'étalon Fabry-Pérot. — Nous allons rappeler les propriétés essentielles d'un étalon Fabry-Pérot parfait (c'est-à-dire dont les lames sont supposées parfaitement planes et rigoureusement parallèles) pour un faisceau incident monochromatique.

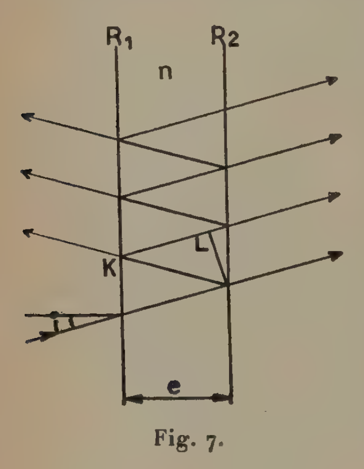


Fig. 7.

Les notations seront les suivantes (fig. 7) :

λ longueur d'onde du faisceau incident.

e épaisseur de la lame d'air.

δ différence de marche entre deux rayons émergents successifs :

$$\delta = n(\text{TKL}) = 2ne \cos r.$$

φ différence de phase correspondant à δ :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{4\pi ne \cos r}{\lambda}.$$

R_1R_2 facteurs de réflexion côté air des miroirs de l'étalon.
T_1T_2 facteurs de transmission des miroirs.
A_1A_2 absorption des lames $A = 1 - R - T$.
rt réflexion et transmission pour les amplitudes $r = \sqrt{R}$, $t = \sqrt{T}$.

La répartition de l'intensité dans les anneaux à l'infini par transmission est donnée en fonction du déphasage φ par la formule classique :

$$I(\varphi) = I_0 \frac{T_1T_2}{1 + r_1^2r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \varphi}.$$

Il est facile de voir que l'intensité maximum $I(0)$ pour le sommet d'un anneau aura la plus grande valeur possible quand les deux miroirs semi-transparents seront identiques : $R_1 = R_2$, $T_1 = T_2$.

On pourra alors écrire :

$$I(\varphi) = I_0 \frac{T^2}{1 + R^2 - 2R \cos \varphi} = I_0 \left(\frac{T}{1 - R}\right)^2 \frac{1}{1 + m \sin^2 \varphi/2} \text{ avec } m = \frac{4R}{(1 - R)^2}.$$

Pour le sommet d'un anneau $I(0) = I_M = I_0\left(\frac{T}{1 - R}\right)^2$.

La transparence de l'étalon pour l'incidence correspondante s'écrira :

$$\mathcal{E} = \frac{I_M}{I_0} = \left(\frac{T}{1 - R}\right)^2 = \left(\frac{T}{T + A}\right)^2 = \left(1 - \frac{A}{1 - R}\right)^2.$$

L'intensité minimum correspond à $\varphi = \pi$ (fond entre deux anneaux) :

$$I_m = I_0\left(\frac{T}{1 - R}\right)^2 \frac{1}{1 + m}.$$

L'expression du contraste s'en déduit : Contraste $\mathcal{C} = \frac{I_M}{I_m} = \left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^2$.

La largeur des anneaux s'évalue sur la courbe des intensités en fonction du déphasage φ (et non de l'incidence i). La largeur relative est le rapport entre la largeur de la courbe $I = f(\varphi)$ à mi-hauteur et la distance qui sépare deux maxima successifs. Si $\varphi\ 1/2$ est un déphasage tel que $I(\varphi\ 1/2) = I_0/2$, la largeur relative s'exprime par :

$$\frac{2\varphi\ 1/2}{2\pi} = \frac{\varphi\ 1/2}{\pi}.$$

Nous appellerons « Finesse », l'inverse de la largeur relative $\mathcal{F} = \frac{\pi}{\varphi\ 1/2}$.

Si nous évaluons $\varphi\ 1/2$ en fonction de R, nous obtenons :

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \text{ soit à peu près } \mathcal{F} = \frac{3}{1 - R}.$$

pour les facteurs de réflexion élevés de l'ordre de 0,90.

Certains auteurs (9) comparent la finesse des anneaux de Fabry-

Pérot à celle d'un appareil interférentiel à N faisceaux d'égale intensité (réseau à échelon par exemple). La largeur est alors évaluée pour l'ordonnée $I(\varphi) = 0{,}405\ I_0$ comme dans une figure de diffraction classique. L'expression numérique de la finesse est diminuée d'environ 20 o/o de ce fait :

$$\mathcal{F} = N = \frac{2{,}58\sqrt{R}}{1 - R}.$$

Nous avons tracé (fig. 9), la courbe représentative de la finesse des anneaux à mi-hauteur en fonction du facteur de réflexion R.

§ 2. **Etude de la transparence d'un étalon.** — L'expression de la transparence $\mathcal{T} = \frac{I_M}{I_0}$ dépend à la fois de R et de l'absorption A. Nous devons donc tracer un réseau de courbes, par exemple $\mathcal{T} = f(R)$ pour diverses valeurs de A. Le tableau I donne les valeurs numériques qui ont servi à l'établissement de ces courbes (fig. 8).

TABLEAU I

Finesse	A =	0,01	0,025	0,05	0,1	0,15	0,20	0,30	0,40
$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R}$	R								
	0	0,98	0,95	0,90	0,81	0,72	0,64	0,49	0,36
	0,10				0,79	0,70	0,61	0,44	0,31
	0,20				0,765	0,66	0,56	0,39	0,25
2,5	0,30				0,735	0,61	0,51	0,33	0,18
	0,40				0,69	0,56	0,44	0,25	0,11
4,4	0,50	0,96	0,905	0,81	0,64	0,49	0,36	0,16	0,04
	0,60	0,95	0,88	0,76	0,56	0,40	0,25	0,06	0,00
9	0,70	0,93	0,84	0,70	0,44	0,25	0,11	0,00	
14	0,80	0,905	0,765	0,56	0,25	0,06	0,00		
19	0,85	0,87	0,69	0,44	0,11	0,00			
30	0,90	0,81	0,56	0,25	0,00				
38	0,92	0,76	0,475	0,14					
	0,94	0,70	0,34	0,03					
60	0,95	0,64	0,25	0,00					
	0,96	0,56	0,14						
	0,97	0,44	0,03						
	0,98	0,25							
	0,99	0,00							

$$\mathcal{T} = \left(\frac{T}{1 - R}\right)^2 = \left(1 - \frac{A}{1 - R}\right)^2$$

On voit que la transmission pour le sommet des anneaux diminue rapidement quand l'absorption augmente et que cette décroissance est d'autant plus sensible que le facteur de réflexion est plus élevé

(Il suffit d'une absorption de 1 o/o avec $R = 0{,}95$ pour faire baisser $\mathcal{T}$ de 40 o/o). Les courbes tracées (fig. 8) ne correspondent nullement à un matériau réel car, lorsqu'on fait varier l'épaisseur d'une couche mince métallique, on modifie à la fois R et A ; mais ces courbes permettent de juger sans calcul de l'absorption admissible pour un interféromètre de caractéristiques données à l'avance. Par exemple,

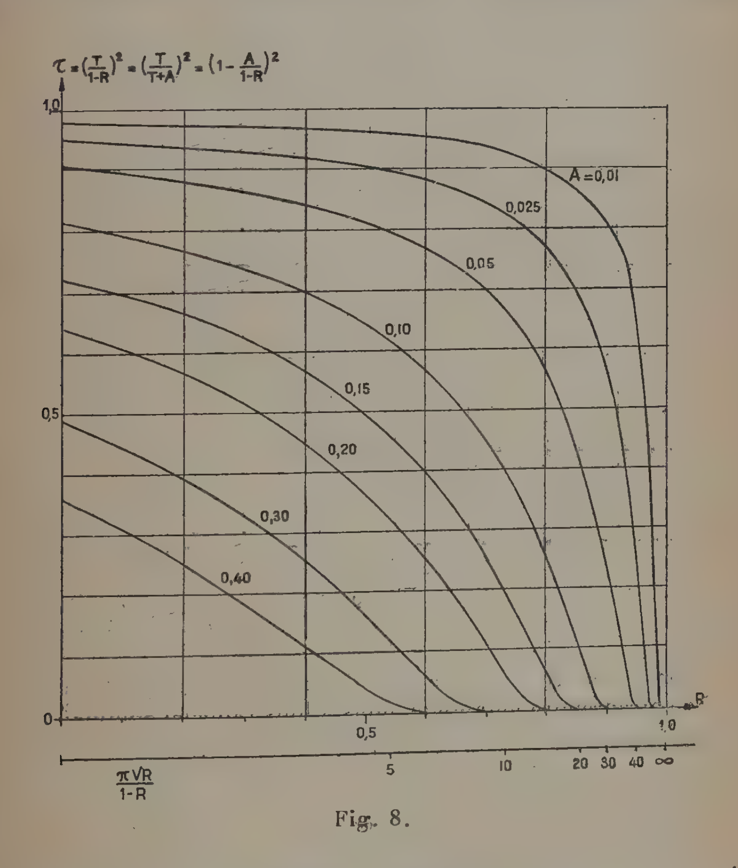


Fig. 8.

si nous désirons des anneaux très fins $\mathcal{F} = 20$ avec une absorption qui ne dépasse pas 60 o/o de l'énergie incidente (pour le sommet des anneaux), la courbe 9 nous indique que R devra être au moins égal à 0,855 et les courbes 8 que l'absorption de chaque miroir semi-transparent ne devra pas dépasser 5 o/o. Si on désire conserver une transparence $\mathcal{T} = 0{,}85$ pour une même finesse, l'absorption ne devra pas dépasser 1 o/o. Dans le premier cas, on peut utiliser une couche d'argent d'épaisseur convenable, mais on est déjà à la limite des

possibilités de ce métal. Dans le second cas, on ne trouvera pas de couche métallique qui soit aussi peu absorbante et il faudra

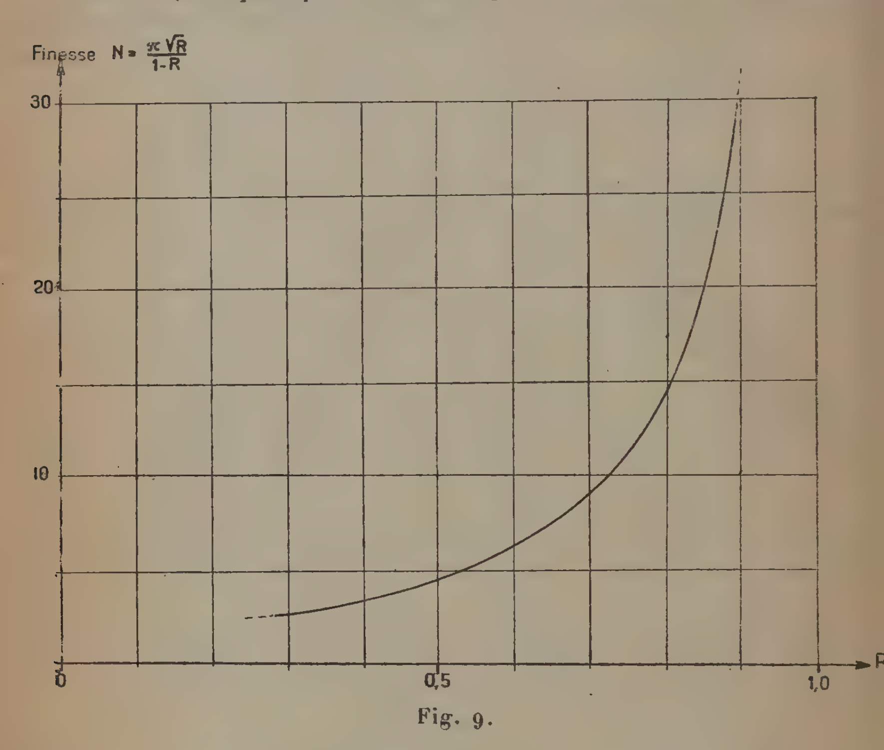


Fig. 9.

s'adresser à d'autres matériaux et à des couches plus complexes. Avant d'entreprendre leur étude, nous allons rappeler sommairement les possibilités des couches métalliques semi-transparentes classiques.

CHAPITRE II

Couches simples.

Les techniques d'évaporation dans le vide ou de pulvérisation cathodique sont suffisamment connues pour que nous ne les décrivions pas à nouveau dans le cas des couches simples usuellement employées en interférométrie. Nous donnerons plus loin (chap. III) la description d'un appareil permettant le contrôle, pendant l'évapo-

ration même, du facteur de transmission ou de réflexion de la couche déposée, afin d'éviter tout tâtonnement dans la réalisation d'une couche de facteur de réflexion donné à l'avance.

I. — Couches métalliques semi-transparentes

Nous allons sommairement rappeler les propriétés optiques des couches classiques d'argent et d'aluminium afin de permettre la comparaison avec les résultats qui seront donnés plus loin pour les couches simples ou multiples non métalliques.

§ **1. Argent.** — Les résultats publiés sur les couches minces d'argent obtenues par évaporation dans le vide varient dans de très larges limites d'un auteur à l'autre. Nous avons tracé d'après Goos (10), Tolansky (11) et nos propres mesures, la courbe de la transparence $\mathfrak{T}$ d'un étalon en fonction du facteur de réflexion (fig. 10). Ces valeurs de $\mathfrak{T}$ ont été calculées d'après les valeurs expérimentales de R et T pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,460$ Å.

Les mesures les plus optimistes sont celles de Tolansky (11) (12) qui attribue la faible absorption de ses couches à la pureté du métal déposé, grâce à une technique particulière d'évaporation : le grain d'argent à vaporiser est placé sur un petit ruban de molybdène replié en forme d'Ω renversé ; le métal fond d'abord, mouille le molybdène et, par capillarité, forme une sorte de lentille verticale liquide. La surface d'argent en contact avec le molybdène pendant l'évaporation (qui s'effectue horizontalement) est ainsi minimum.

Goos (10) trouve pour des couches d'argent déposées sur quartz, par évaporation, des chiffres très différents de ceux de Tolansky. Notamment, la courbe $\mathfrak{T} = f(R)$ présente un maximum très net qui ne dépasse pas $\mathfrak{T} = 0{,}5$ vers $R = 0{,}80$ alors que Tolansky indique un maximum moins accusé voisin de $\mathfrak{T} = 0{,}8$ vers $R = 0{,}70$ [1]. Nos propres mesures ont confirmé dans l'ensemble les résultats de Goos. Nous avons régulièrement observé le maximum au voisinage de $R = 0{,}80$ à une exception près. Nous avons justement tracé sur la figure 10 la courbe correspondant à ce cas exceptionnel.

La comparaison des trois courbes permet de constater un accord à peu près parfait pour les couches épaisses (au-dessus de 30 millimicrons) de $R = 0{,}85$ à R_{max}. Par contre, les couches plus minces peuvent avoir des propriétés très différentes suivant les conditions d'évaporation. Il est difficile de dire s'il faut en rechercher la cause

[1] L'absorption des couches d'Ag sur quartz est très peu différente de celles déposées sur verre.

dans l'existence de différentes structures de film d'argent ou dans la présence d'impuretés et de gaz occlus. Une étude de diffraction électronique permettrait sans doute d'obtenir des renseignements sur ce point.

Dans le cas le plus fréquemment observé (courbe du type Goos), il n'y a pas intérêt à utiliser des couches d'argent à faible réflexion

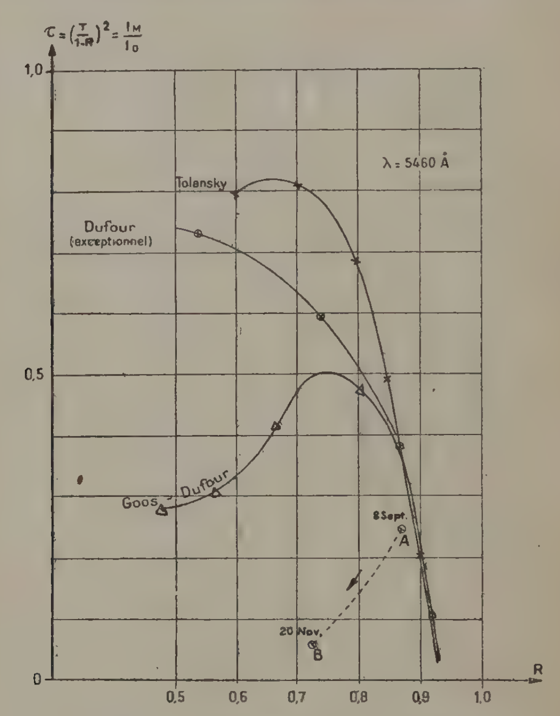


Fig. 10. — Transparence d'un étalon en fonction du facteur de réflexion des lames.

Résultats expérimentaux de différents auteurs pour des couches d'argent évaporé sous vide.

pour l'étude des raies faibles, et c'est là un fait peu connu. Il faut, au contraire, se placer au voisinage du maximum de $\mathcal{T}$, c'est-à-dire vers $R = 0{,}80$ pour $\lambda = 5\,460$ Å. La position de ce maximum varie avec la longueur d'onde, comme l'indique la figure 11. Le tableau II donne les résultats numériques correspondants (mesures de Goos) et permet de se rendre compte de la variation du facteur de réflexion de l'argent avec la longueur d'onde pour une couche donnée.

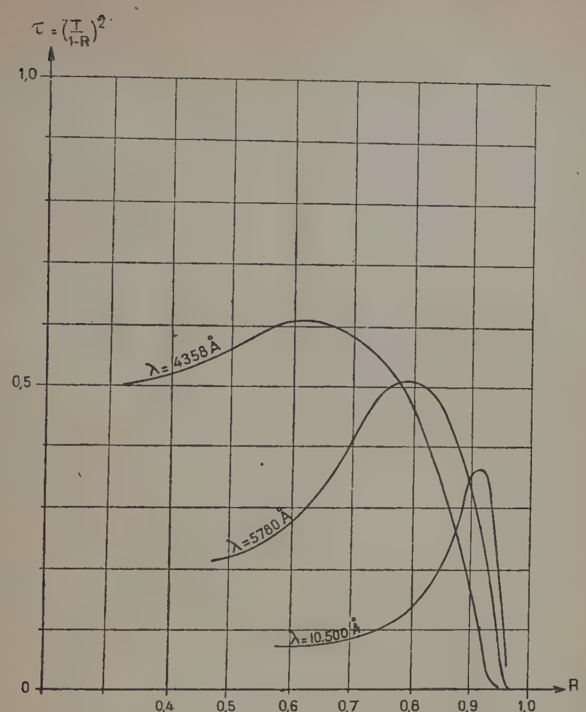


Fig. 11. — Transparence d'un étalon
en fonction du facteur de réflexion des lames.

Résultats pour des couches d'argent évaporé sur quartz (Goos) pour différentes longueurs d'onde.

Tableau II. — *Propriétés optiques de couches minces d'Ag sur quartz, d'après Goos.*

Epaisseur mμ		69,6	45,6	29,4	21,9	17,5	12,0	8,4
λ 4 358	R o/o	92,8	85,7	67,2	51,5	41,1	31,3	24,3
	T o/o	1,4	7,9	25,3	36,8	42,2	48,5	52,5
	A o/o	5,8	6,4	7,5	11,7	16,7	20,2	24,2
	𝔗	0,04	0,30	0,60	0,57	0,52	0,50	0,48
λ 5 780	R o/o	95,6	93,0	83,5	68,8	58,4	49,0	41,5
	T o/o	0,4	2,8	11,5	19,1	21,2	19,5	19,5
	A o/o	4	4,2	5	12,1	20,4	31,5	40,0
	𝔗	0,01	0,16	0,49	0,38	0,26	0,15	0,11
λ 10 500	R o/o	97,0	96,5	93,8	78,5	58,2	40,0	29,1
	T o/o	0,1	0,6	3,3	7.3	11,2	18,8	34,8
	A o/o	2,9	2,9	2.9	14,2	30,5	41,2	36,1
	𝔗	0,001	0,03	0,28	0,12	0,075	0,10	0,25

Dans la pratique, les transparences des étalons argentés sont toujours plus faibles que celles indiquées ci-dessus à cause du vieillissement rapide des couches. A titre d'exemple, nous avons suivi l'altération des miroirs d'un étalon pendant deux mois et demi et illustré la perte de transparence $\mathfrak{T}$ par la courbe AB (fig. 10). Du 8 septembre au 20 novembre, le facteur de réflexion est passé de 0,87 à 0,73, tandis que la transparence diminuait de $\mathfrak{T} = 0,25$ à 0,06, rendant l'étalon inutilisable pour l'étude des raies faibles.

§ 2. **Aluminium.** — Si l'aluminium a sur l'argent des avantages certains au point de vue conservation, solidité et faible variation du

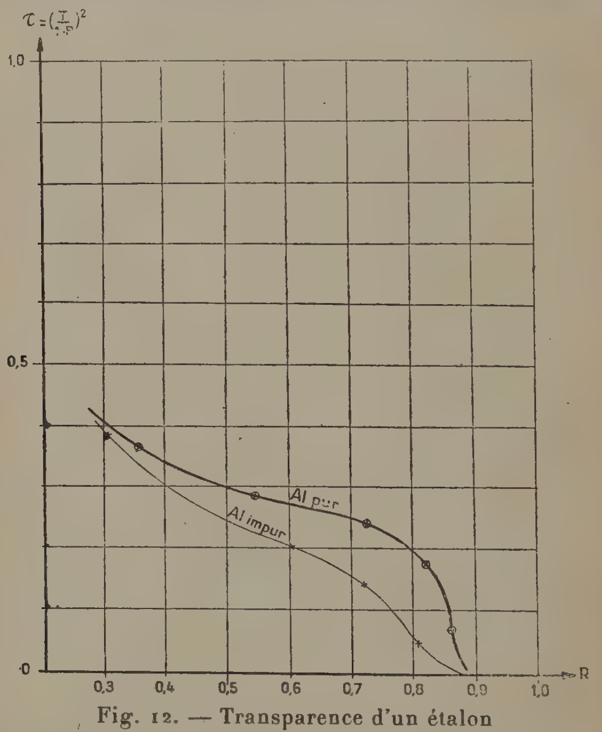


Fig. 12. — Transparence d'un étalon en fonction du facteur de réflexion des lames.

Résultats expérimentaux pour des couches d'aluminium évaporé sous vide.

facteur de réflexion avec la longueur d'onde, on ne saurait utiliser les couches minces d'Al dans l'étude interférométrique des raies faibles à cause de leur absorption notable, toujours supérieure à 10 o/o. La courbe $\mathfrak{T} = f(R)$ (fig. 12) ne possède pas de maximum et il est exact

de dire que les couches à faible facteur de réflexion donnent à un étalon interférentiel une transparence plus grande.

La courbe en trait plein traduit les meilleurs résultats que nous avons obtenus par évaporation d'aluminium pur. Ils sont voisins de ceux donnés par Strong (13). La courbe en pointillés concerne des couches obtenues par évaporation d'aluminium impur (conducteur destiné aux installations électriques).

§ 3. **Chrome.** — Les couches de chrome déposées par vaporisation dans le vide sont constituées par le métal pur et présentent une absorption considérable. Par exemple, la couche d'épaisseur telle que $R = 0,20$ pour $\lambda = 5\,460$ Å a une absorption de 0,35.

Il n'en est pas de même des couches minces de chrome obtenues par voie cathodique qui sont très probablement constituées par l'oxyde de chrome Cr_2O_3.

Leur absorption est extrêmement faible mais, malheureusement, leur facteur de réflexion ne dépasse guère 0,20.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats empruntés à Marcel Perrot (14).

Epaisseur	λ	R	T	𝔗
48 mμ	4 358 Å	0,233	0,705	0,85
74 mμ	5 460 Å	0,207	0,752	0,90
	5 780 Å	0,202	0,752	0,90

On voit que les couches de chrome cathodique peuvent être utilisées pour l'étude des raies faibles mais on leur préférera des couches minces de sels ou oxydes non absorbants qui permettent d'atteindre sans perte de luminosité des facteurs de réflexion plus élevés. Ce sont de tels matériaux que nous allons étudier maintenant.

II. — Couches semi-transparentes non métalliques

§ 1. **Théorie.** — Nous nous bornerons au cas de l'incidence normale. Nous savons que la surface de séparation de deux corps transparents d'indice n_1 et n_2 se comporte comme un miroir semi-transparent de facteur de réflexion $\left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$ et de transmission exactement complémentaire.

Une couche mince d'épaisseur uniforme (fig. 13) déposée sur une lame de verre se trouve donc entre deux surfaces de séparation semi-transparentes parallèles dont nous connaissons les facteurs de réflexion et de transmission. Nous avons là un étalon interférentiel de très faible épaisseur, dont nous pouvons aisément calculer la transparence et la réflexion par application des formules déjà données chapitre Ier, § 1, pour l'étalon Fabry-Pérot (1).

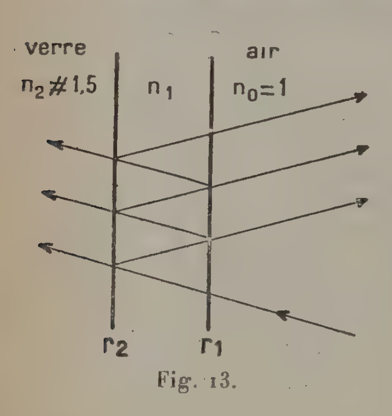


Fig. 13.

Nous aurons ici :

$$T = \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + r_1^2 r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos \varphi}$$

avec $R = 1 - T$

$r_1 r_2 t_1 t_2$ sont les facteurs de réflexion et de transmission relatifs aux amplitudes et s'expriment en fonction des indices :

$$r_1 = \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \qquad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

$$t_1^2 = 1 - r_1^2 \qquad t_2^2 = 1 - r_2^2.$$

Pour les couches d'indice n_1 élevé, r_1 et r_2 sont positifs. Le facteur de transmission est minimum et R maximum pour $\cos \varphi = -1$, soit :

$$\varphi = (2k + 1)\pi = \frac{4\pi ne}{\lambda}.$$

L'épaisseur minimum de la couche qui rend R maximum est donc réalisée pour $\varphi = \frac{4\pi ne}{\lambda}$ et, par suite, $ne = \frac{\lambda}{4}$.

Les formules se simplifient alors considérablement et les facteurs de réflexion et de transmission de la couche mince s'écrivent :

$$T_{min} = \frac{(1 - r_1^2)(1 - r_2^2)}{(1 + r_1 r_2)^2}$$

$$R_{max} = \frac{(r_1 + r_2)^2}{(1 + r_1 r_2)^2}.$$

(1) Certains auteurs ont exprimé R sous des formes différentes ; citons la formule de King et Lockhart (15) :

$$R = \left| \frac{n_1(1 - n_2) + j\left(n_2 - n_1^2\right) \operatorname{tg} \varphi/2}{n_1(1 + n_2) + j\left(n_2 + n_1^2\right) \operatorname{tg} \varphi/2} \right|^2.$$

Si nous voulons exprimer R directement en fonction des indices, nous arrivons à la formule simple :

$$R_{max} = \left| \frac{n_2 - n_1^2}{n_2 + n_1^2} \right|^2$$

pour $n_0 = 1$ (air) R croît rapidement avec n_1.

Prenons un exemple :

$$n_0 = 1 \qquad n_1 = 3 \qquad n_2 = 1{,}52 \qquad R = T = 0{,}50.$$

Malheureusement, on ne connaît pas de corps d'indice supérieur à 3 loin des bandes d'absorption et les possibilités sont, de ce fait, très restreintes. Les matériaux d'indice élevé, pratiquement utilisés pour les miroirs semi-transparents, se réduisent à trois : le sulfure d'antimoine Sb_2S_3, le bioxyde de titane TiO_2 et le sulfure de zinc, SZn.

§ 2. **Sulfure de zinc** (16). — Nous donnerons plus loin des détails techniques sur l'évaporation du SZn dans le vide poussé (voir chap. III, II, § 5).

Le sulfure de zinc en couches minces a un indice voisin de 2,3 ; par application des formules théoriques déjà données, nous obtenons pour un miroir de SZn sur verre d'indice 1,5 :

$$R = \left| \frac{1{,}5 - (2{,}3)^2}{1{,}5 + (2{,}3)^2} \right|^2 = 0{,}31$$

$\left(\text{pour la longueur d'onde correspondant à } n_1 e = \frac{\lambda}{4}\right)$ avec une transmission complémentaire.

Expérimentalement, nous avons mesuré des facteurs de réflexion compris entre 0,30 et 0,33 au milieu du spectre visible. L'absorption est, en général, inférieure à 0,01 au-dessus de $\lambda = 5\,000$ Å. Le facteur de réflexion d'une telle couche mince en $\lambda/4$ varie très peu avec la longueur d'onde. En appliquant la formule de l'étalon de Fabry-Pérot, on a pour la transmission :

$$T = \frac{0{,}807}{1{,}007 - 0{,}166 \cos \pi \frac{\lambda_0}{\lambda}}$$

λ_0 étant la longueur d'onde pour laquelle l'épaisseur optique de la couche vaut $\lambda/4$. Avec $\lambda_0 = 5\,500$ Å, nous obtenons les valeurs :

λ	T	R
4 100	0,715	0,285
4 600	0,70	0,30
5 500	0,69	0,31
6 40›	0,70	0,30
6 900	0,715	0,285

Le calcul suppose que l'indice reste égal à 2,3 dans tout l'intervalle spectral considéré, ce qui n'est pas tout à fait exact.

§ 3. **Bioxyde de titane** (17). — Les premières publications sur TiO_2 annonçaient un indice de 2,8 ou même 3. La valeur communément admise maintenant est 2,4, ce qui donne un facteur de réflexion maximum sur verre de 0,35, en accord avec la valeur mesurée expérimentalement pour les couches déposées par évaporation sous vide poussé.

L'augmentation de R par rapport à SZn n'est pas considérable, mais les couches sont beaucoup plus solides. Leur évaporation, par contre, est beaucoup plus difficile. Il faut chauffer au-delà de 2 000° sur un fil ou un ruban de tungstène. On obtient un dépôt formé de titane et probablement de sous-oxydes mal définis. La couche présente alors une absorption notable ; après chauffage à l'air, vers 400° pendant plusieurs heures, la couche est entièrement réoxydée et l'absorption a presque disparu.

Un procédé entièrement différent a été utilisé pour le dépôt de bioxyde de titane : c'est la combustion au contact du verre à traiter d'un dérivé gazeux du titane : $TiCl_4$ (18). Il semble difficile, *a priori*, d'atteindre à l'aide de ce procédé une uniformité dans l'épaisseur aussi grande que par évaporation dans le vide à grande distance, uniformité essentielle en interférométrie.

§ 4. **Sulfure d'antimoine.** — C'est un matériau d'indice très élevé, voisin de 3 dans le jaune. Le facteur de réflexion est de 0,50 environ et les couches Sb_2S_3 marqueraient un progrès très net sur SZn et TiO_2 si elles n'étaient absorbantes vers les courtes longueurs d'onde, dès 5 500 Å environ.

L'évaporation de ces couches est très facile. Nous avons préparé plusieurs d'entre elles afin de préciser l'absorption vers le bleu [1]. Les figures 14*a* et 14*b* donnent les résultats des mesures que nous avons effectuées. Alors que pour $\lambda = 5\,800$ Å, $R = 0,48$ avec une absorption $A = 0,06$, pour $\lambda = 4\,500$ Å, $R = 0,345$ avec une absorption considérable : $A = 0,37$. La courbe $\mathcal{T} = f(R)$ montre qu'un tel miroir semi-transparent perd tout intérêt en interférométrie au-dessous de $\lambda = 5\,500$ Å.

[1] La matière première utilisée était de la stibine, sulfure d'antimoine naturel dont nous ne connaissons pas le degré de pureté.

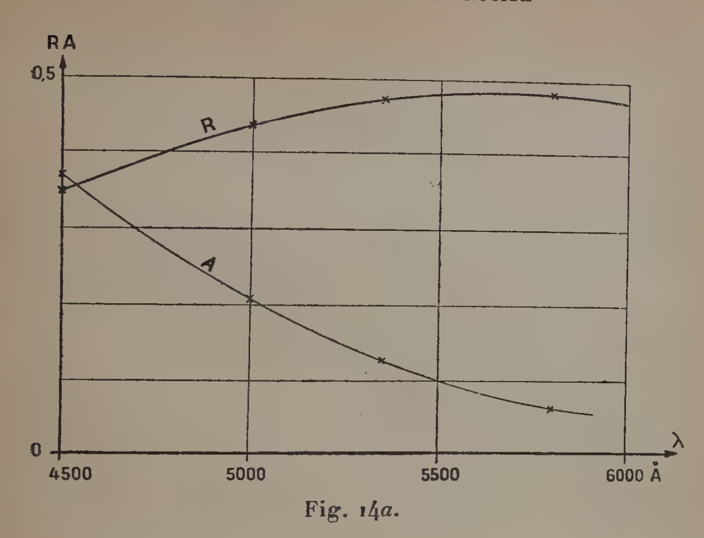


Fig. 14*a*.

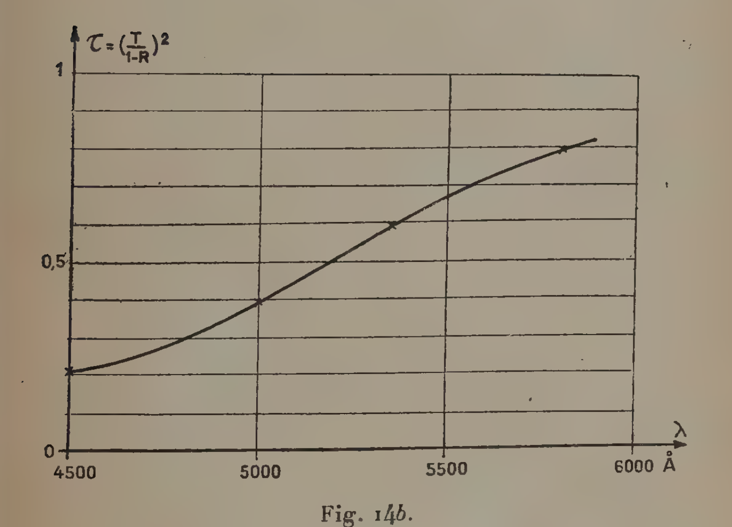


Fig. 14*b*.

Fig. 14*a*-14*b*. — Réflexion et absorption d'une couche de sulfure d'antimoine d'épaisseur λ/4 pour λ = 5 600 Å. Transparence de l'étalon interférentiel correspondant.

CHAPITRE III

Couches multiples.

Nous venons de voir que les couches minces de matériaux non absorbants comme SZn, TiO_2 donnaient des résultats tout à fait satisfaisants pour l'interférométrie des raies faibles ($\mathcal{C}$ peut dépasser 0,90), à condition de se contenter d'un facteur de réflexion de 0,30. Pour atteindre des facteurs de réflexion élevés, $R = 0{,}80$ par exemple, à l'aide d'une couche unique d'épaisseur $\lambda/4$, il faudrait disposer de corps parfaitement transparents d'indice $n = 20$, alors qu'on ne sait pas dépasser $n = 2{,}4$ sans tomber sur des matériaux absorbants. On peut cependant réaliser des facteurs de réflexion élevés par empilement de miroirs semi-transparents convenablement espacés. Chacun de ces miroirs élémentaires sera une surface de séparation de deux milieux transparents aussi différents que possible. Nous devrons donc réaliser des couches alternées de matériaux successivement de haut indice et de bas indice de réfraction.

Nous allons étudier de telles couches ainsi que des couches multiples mixtes (métal recouvert de couches transparentes). Ces couches multiples permettront de couvrir, avec une très faible absorption, la gamme des facteurs de réflexion élevés réservés jusqu'ici à l'argent ou à l'aluminium.

I. — Technique de l'évaporation des couches multiples

§ 1. Repérage de l'épaisseur d'une couche mince pendant l'évaporation (19). — La préparation des couches multiples est un peu plus délicate que celle des couches simples et il devient indispensable de contrôler l'épaisseur de chaque couche au fur et à mesure de son dépôt.

Les procédés sont nombreux mais la plupart d'entre eux nécessitent l'ouverture de la cloche quand ce n'est pas la destruction de la couche elle-même. Nous ne retiendrons que les méthodes qui permettent la mesure continue pendant l'évaporation en éliminant les procédés peu fidèles, comme les mesures de résistivité électrique, ou encore d'un usage incommode, comme la mesure de la polarisation de la lumière réfléchie sous incidence oblique.

A) *Pesée du produit.*

La méthode la plus simple pour connaître l'épaisseur approximative de la couche déposée est la pesée préalable du produit à évaporer. Si on connaît la distance d'évaporation et si on suppose la répartition dans l'espace, isotrope, on peut facilement calculer la masse déposée par unité de surface des pièces à traiter. Pour les couches assez épaisses (de l'ordre de 100 millimicrons), il n'y a aucune difficulté pour passer de la densité superficielle à l'épaisseur, la masse spécifique du matériau en couches minces ayant la même valeur que pour le matériau massif. Par contre, un métal en couches très minces (au-dessous de 10 millimicrons) a des constantes physiques très différentes de celles du métal massif et l'épaisseur de la couche ne peut pas s'évaluer facilement connaissant la masse déposée par centimètre carré.

On ne peut supposer la répartition isotrope que dans un nombre de cas restreint : par exemple, évaporation d'un cavalier d'argent sur un fil de tungstène ; le cavalier fond et donne un globule à peu près sphérique, ce qui légitime l'hypothèse faite.

Si on évapore un métal ou une poudre sur une bande, on peut supposer que le matériau évaporé se répartit uniformément sur une demi-sphère. La répartition est plus difficile à prévoir pour d'autres types de nacelles.

La méthode des pesées est imprécise pour de nombreuses autres raisons. Certains matériaux ont tendance à sauter hors du creuset, d'autres réagissent sur le métal du creuset et on ne peut connaître exactement la quantité qui a été évaporée. Signalons enfin que l'indice de réfraction de certains corps en couches minces (les fluorures notamment) dépend de la pression au moment de l'évaporation. Ainsi pour des masses égales évaporées lors de deux opérations successives, à des pressions différentes, l'épaisseur optique *ne* de la couche déposée ne sera pas exactement la même. Pour ces différentes raisons, il est difficile d'obtenir, par pesée du produit, des couches d'épaisseurs reproductibles avec précision.

B) *Contrôle optique.*

a) *Contrôle visuel.* — La couleur observée par réflexion d'un faisceau de lumière blanche sur un verre recouvert d'une couche mince de bas indice (cryolithe, fluorure de magnésium) donne des indications assez précises sur l'épaisseur de la couche. C'est ainsi qu'une couche anti-reflets d'épaisseur $\lambda/4$ pour la longueur d'onde 5 500 Å paraît pourpre. Cette méthode a le défaut de faire intervenir l'équation personnelle de l'observateur. En outre, elle ne convient absolu-

ment pas pour les dépôts très peu colorés, comme les couches d'épaisseur inférieure à $\lambda/4$ de corps d'indice élevé (par exemple, sulfure de zinc), ni pour les couches métalliques semi-transparentes.

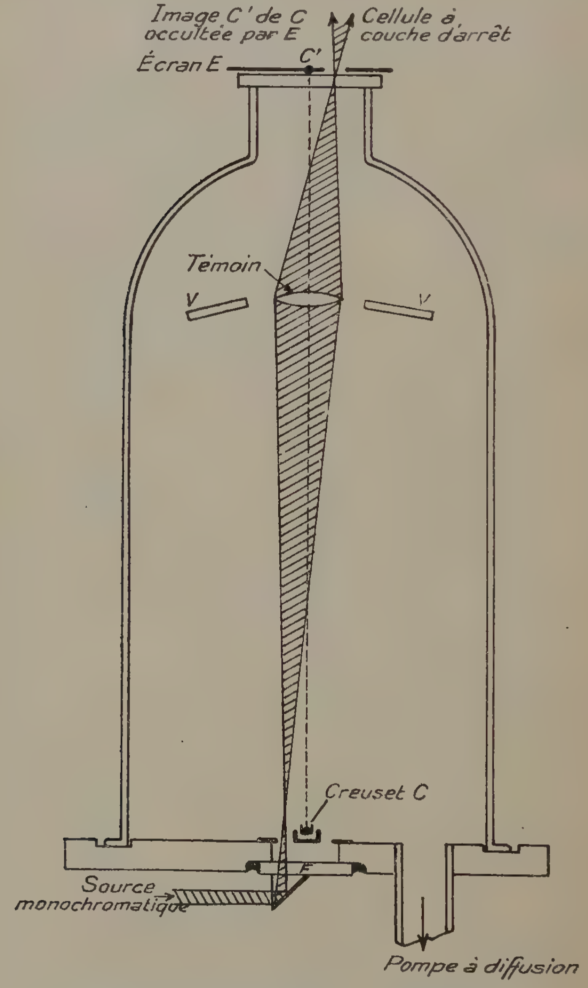


Fig. 15. — Repérage de l'épaisseur
par la mesure du facteur de transmission.

b) *Contrôle par cellule photo-électrique.* — On mesure, à l'aide d'une cellule, le facteur de réflexion ou le facteur de transmission d'un verre témoin disposé à la même distance du creuset que le verre

à traiter. Suivant les cas, il est préférable de repérer l'épaisseur par la transmission ou par la réflexion.

La figure 15 représente le dispositif de mesure des facteurs de transmission. Un faisceau lumineux monochromatique pénètre dans

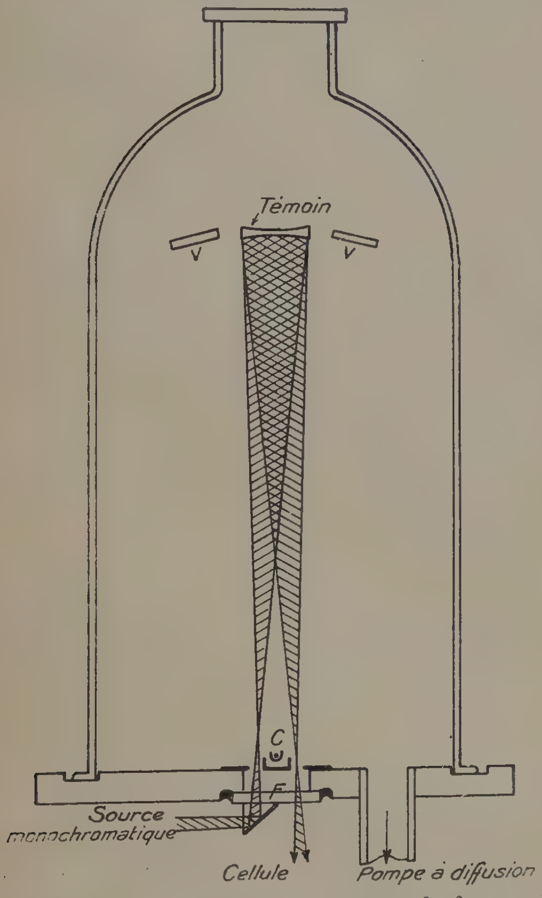


Fig. 16. — Repérage de l'épaisseur par la mesure du facteur de réflexion.

la cloche en F et traverse un verre témoin constitué par une lentille convergente. L'écran E possède une fente qui laisse passer ce faisceau de mesure vers la cellule, mais arrête la lumière parasite émise par le creuset au moment de l'évaporation. Les deux lames d'étalon à traiter sont placées sur une calotte sphérique centrée sur le creuset à la même distance que le verre témoin.

La figure 16 représente le schéma du repérage par la mesure du

facteur de réflexion. Le verre témoin est une lentille biconcave. Le centre de courbure de la face inférieure est voisin de l'évaporateur. Ainsi l'image du creuset sur cette face est le creuset lui-même. Un cache en forme d'U evite tout éclairement de la cellule par la lumière provenant du creuset. Le faisceau réfléchi sur la face supérieure du verre témoin est très divergent et ne perturbe pas les mesures. Ainsi la déviation du galvanomètre, relié à la cellule avant toute évaporation, représente le facteur de réflexion du verre nu, c'est-à-dire, 4 à 4,2 o/o. Il est facile de suivre, pendant l'évaporation, les modifications de ce facteur de réflexion sur le galvanomètre.

S'il s'agit d'un matériau transparent d'indice inférieur à celui du verre, on observe une diminution de R, le passage par un minimum

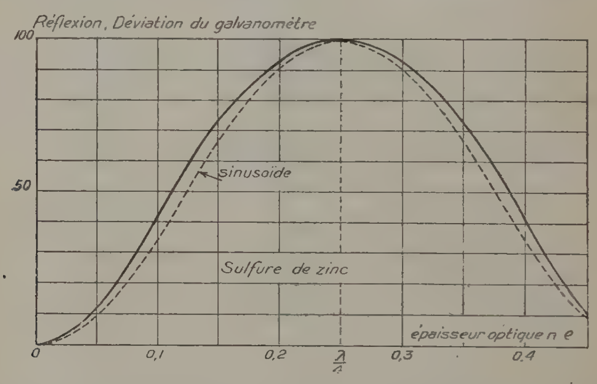


Fig. 17. — Loi théorique de variation du facteur de réflexion en fonction de l'épaisseur pour une couche mince d'indice 2, 3.

pour $ne = \lambda/4$, puis on revient à un maximum égal au facteur de réflexion initial du verre lorsque l'épaisseur optique de la couche est $\lambda/2$, etc... La loi de variation de R en fonction de ne est pratiquement sinusoïdale.

Pour un corps d'indice supérieur à 1,5, le facteur de réflexion augmente d'abord, passe par un maximum pour $ne = \lambda/4$ et passe par un minimum égal au facteur de réflexion initial du verre nu pour une épaisseur optique de $\lambda/2$, etc... La loi de variation de R en fonction de ne s'écarte d'autant plus de la sinusoïde que n est plus élevé; pour les faibles valeurs de n, c'est-à-dire, les faibles valeurs des facteurs de réflexion à chaque intersurface, on n'a pratiquement à considérer pour le calcul de R que les deux premiers rayons réfléchis, d'où la loi sinusoïdale. Pour SZn avec $n = 2,3$ l'écart est encore assez faible, comme le montre la courbe tracée figure 17.

Afin d'augmenter la précision du contrôle des épaisseurs, il est bon de prendre les précautions suivantes :

a) On projette toujours au moins une épaisseur $\lambda/4$ sur le verre témoin, ce qui permet de relever les déviations maximum et minimum du galvanomètre. On fait correspondre ces lectures à un maximum et un minimum de la courbe $R=f(ne)$ relative au corps évaporé. Les repérages sont alors indépendants des éclairements parasites et, en particulier, l'obscurité n'est pas nécessaire dans la salle.

b) On termine toujours les lectures loin d'un maximum ou d'un minimum. Pour se trouver toujours dans ce cas favorable, plusieurs procédés sont applicables.

On peut placer le verre témoin à une distance du creuset différente de celle du verre à traiter. La loi de l'inverse carré de la distance permet de calculer l'épaisseur à déposer sur le témoin pour obtenir l'épaisseur voulue sur le verre à traiter. Ce procédé n'est pas commode car il nécessite des modifications fréquentes des supports des verres à l'intérieur de la cloche à vide.

On peut encore choisir la longueur d'onde du faisceau monochromatique de contrôle, de façon à ne pas être au voisinage d'un maximum ou minimum de la courbe pour l'épaisseur *ne* prévue. En fait, il faut tenir compte de la dispersion des indices avec λ et il est difficile d'utiliser cette méthode pour des mesures précises.

Enfin, et c'est le procédé que nous avons utilisé avec succès, un cache commandé de l'extérieur peut être manœuvré entre le creuset et les verres à recouvrir. Par exemple, si nous voulons déposer une épaisseur $\lambda/4$ de SZn pour $\lambda=5\,460$ sur des lames d'étalon interférentiel, nous déposons d'abord $\lambda/8$ environ sur le verre témoin, les lames étant cachées (arc AB de la courbe, fig. 17); nous démasquons alors les lames à recouvrir et poursuivons l'évaporation suivant la courbe BCD. Ainsi les lectures sont effectuées dans les régions B et D de la courbe $R=f(ne)$ qui permet d'obtenir la précision maximum.

S'il s'agit d'un métal, R tendra rapidement vers une valeur asymptotique et sa mesure ne permettra de repérer l'épaisseur avec précision que pour les très faibles valeurs de l'épaisseur. La mesure du facteur de transmission s'imposera de préférence à celle de R pour les couches épaisses (*e* au-dessus de 15 mμ pour Ag par exemple).

§ 2. **Réalisation du poste d'évaporation pour couches multiples.** — La géométrie du faisceau de contrôle dans le système de repérage des épaisseurs par mesure du facteur de réflexion ne laisse pas beaucoup de place pour le logement de plusieurs creusets contigus. Aussi a-t-on préféré la disposition des creusets sur une tourelle. La figure 18 représente l'ensemble du mécanisme placé dans la cloche à vide.

Les six creusets, C_1, C_2, C_3. etc..., sont disposés sur l'étoile à six branches formées par les pièces A, isolées les unes des autres au

mica et servant d'amenées du courant. Deux balais frottent sur la partie centrale qui joue le rôle de collecteur. Chacun des creusets C peut être amené dans sa position de travail (C_1) au moyen d'un train

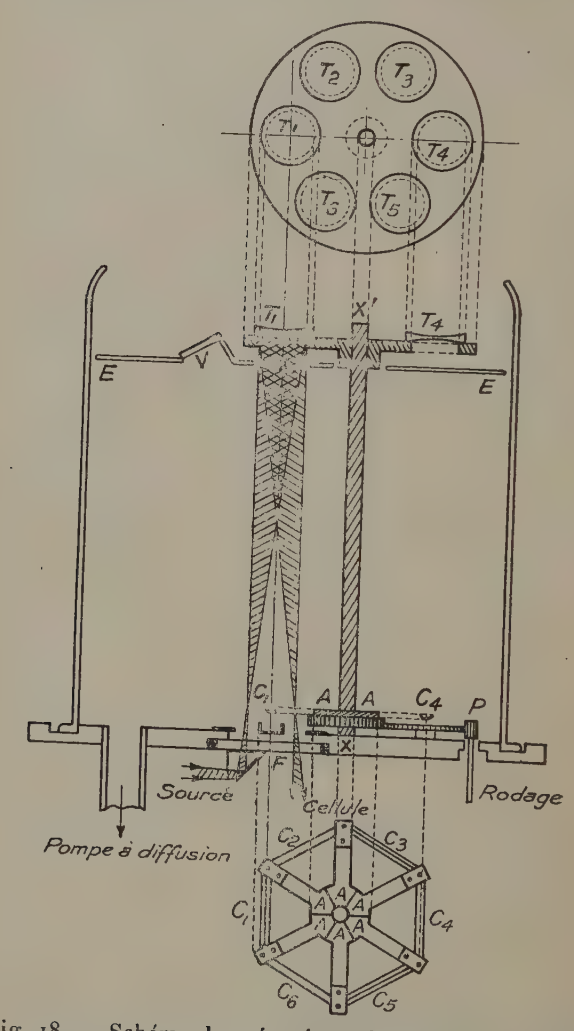


Fig. 18. — Schéma du mécanisme de l'évaporateur spécial destiné à la préparation des couches multiples.

d'engrenages commandé par le pignon P. Ce dernier est entraîné de l'extérieur par l'intermédiaire d'un rodage non représenté sur la figure.

A chaque creuset, correspond un verre témoin T. Les verres T sont entraînés par l'axe XX′ qui porte la tourelle à creusets. L'écran E est percé d'un trou O sur la verticale du creuset qui est en position d'évaporation, de façon que seul T_1 soit métallisé quand on chauffe C_1, puis T_2 quand C_2 est en position d'évaporation, etc... On peut contrôler ainsi chaque couche séparée, tandis que le verre V reçoit l'empilement de tous les dépôts.

Les photographies planche I donnent une vue d'ensemble du poste d'évaporation ainsi que le détail du mécanisme schématisé (fig. 18).

a) *Groupe de pompage.* — Le groupe ne présente aucune caractéristique spéciale. Il est composé d'une pompe à palette simple étage, d'une pompe à diffusion de mercure d'un débit de 20 litres par seconde, suivies d'un piège à air liquide à large voie. La canalisation de pompage a un diamètre de 45 mm. et la cloche en verre un volume de 15 litres environ, diamètre 23 cm., hauteur 40 cm.).

b) *Platine.* — La platine est en laiton de 18 mm. d'épaisseur. Elle est percée en son centre d'un hublot de 40 mm. de diamètre pour le passage du faisceau de contrôle. Un quadrillage de trous borgnes taraudés permet la fixation facile de mécanismes variés dans la cloche. Huit ouvertures de 12 mm. de diamètre sont réservées aux différents passages (basse tension, haute tension, commande du mécanisme, rentrée d'air). Les différents types de passages sont interchangeables. L'étanchéité des joints est assurée par un mastic à vide du type Vacoplaste. Les joints de caoutchouc seraient également commodes mais il était difficile de s'en procurer au moment de la construction de cet appareil.

La picéine a été soigneusement évitée pour les pièces fixées directement sur la platine. Il est difficile, en effet, de refaire un joint picéiné sans chauffer par conduction l'ensemble de la platine, ce qui oblige à refaire également tous les autres joints.

c) *Tourelle d'évaporation.* — L'étoile A porte-creusets est inscrite dans un cercle de 10 cm. de diamètre. Le disque porte-témoins a le même diamètre et supporte 6 verres biconcaves. La distance d'évaporation peut être de 15 cm. ou de 30 cm. suivant les dimensions des pièces à traiter. Il est préférable, pour des raisons d'uniformité des dépôts, de ne pas dépasser un diamètre de 25 mm. pour les verres traités de 15 cm. des creusets. La photo représente le montage pour une évaporation à 30 cm. destinée à des lames d'étalon interférentiel de 70 mm. de diamètre.

d) *Alimentation.* — Le chauffage des creusets se fait en courant alternatif, 50 périodes, par l'intermédiaire d'un transformateur abaisseur, 110/4 volts — 100 ampères, dont le primaire est alimenté par un transformateur à rapport variable (Variac).

L'alimentation haute tension peut fournir 1 000 volts 200 milli-

ampères. Elle est utilisée, soit pour le nettoyage ionique, soit pour la jauge de Penning.

e) *Circuit optique.* — La source de lumière monochromatique est une lampe à mercure à haute pression de 75 watts Philora HP 300 placée devant un filtre ou un monochromateur. La tension d'alimentation est régulée de manière que les fluctuations du flux lumineux ne dépassent pas 1 o/o. Les mesures s'effectuent au moyen d'une cellule à couche d'arrêt débitant sur un galvanomètre de 1 750 ohms, de sensibilité $3 . 10^{-9}$ ampères/mm. On a ainsi facilement 40 divisions pour la réflexion de 4 o/o sur le verre nu pour la raie verte ou la raie jaune du mercure. La sensibilité est juste suffisante pour la raie indigo.

§ 3. **Marche d'une évaporation.** — Les opérations de vide primaire et le dégazage durent environ 20 minutes. Le dégazage préliminaire des produits à évaporer, vers 10^{-4} mm. de mercure, prend en moyenne de 10 à 15 minutes. Un quart d'heure est alors nécessaire pour atteindre un vide suffisamment bon, de l'ordre de 10^{-5} mm. Il faut donc compter environ 1 heure, avant de commencer le premier dépôt.

La durée des évaporations de couches complexes est très variable, suivant le cas. D'une façon générale, il est difficile d'envisager plus d'une opération toutes les 2 heures 1/2.

II. — Couches multiples haut indice-bas indice

§ 1. **Données théoriques.** — Le calcul complet des propriétés des couches multiples est toujours très complexe, même si les couches ne contiennent aucun matériau absorbant. Les méthodes de calcul ont surtout été développées au sujet de couches multiples anti-reflets, mais restent valables pour les couches multiples à facteur de réflexion élevé qui nous intéressent. Citons les travaux de Mooney (20), Caballero (21), Abelès (22), P. Cotton (23) et Vasiçek (24).

Sans entrer dans le détail des différentes méthodes exposées par ces auteurs, nous allons rappeler comment on peut calculer les ordres de grandeur des facteurs de réflexion maximum pour des couches multiples constituées par des couches élémentaires non absorbantes de même épaisseur optique (incidence normale). Nous nous occuperons uniquement de miroirs composés de couches alternativement de haut et bas indice qui donnent des facteurs de réflexion élevés.

Supposons par exemple que nous voulions calculer le facteur de réflexion maximum d'un miroir constitué par trois couches d'in-

dices n_1, n_2, n_3 déposées sur du verre d'indice n_4. Pour la longueur d'onde correspondant au maximum de R, nous avons :

$$n_3e_3 = n_2e_2 = n_1e_1 = \lambda/4 \text{ (fig. 19)}$$

avec : $n_1 > n_0$ et $n_3 > n_2$
$n_1 > n_2$ $n_3 > n_4$.

On calcule d'abord le facteur de réflexion $R' = r'^2$ de la couche III et on remplace l'ensemble des deux surfaces de séparation n_2n_3 et n_3n_4 par une surface fictive unique telle que :

$$r' = \frac{r_3 + r_4}{1 + r_3r_4} \text{ (voir chapitre II, § 1).}$$

On est ainsi ramené au système à deux couches figuré en 19*b*. Comme la couche III n'est pas absorbante il n'y a aucune difficulté

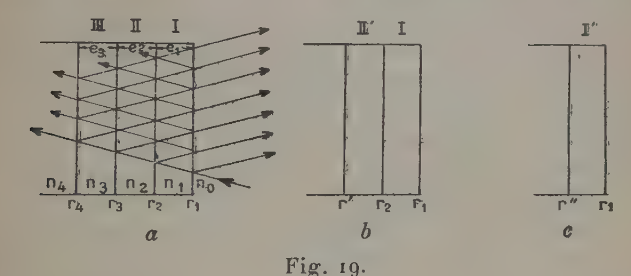


Fig. 19.

au point de vue phase et la surface de séparation fictive remplaçant la couche III peut se trouver à la position de la surface de séparation $n_2 - n_3$. Autrement dit, la couche fictive II′ a pour épaisseur optique $\lambda/4$ et on peut à son tour la remplacer par une surface fictive unique telle que :

$$r'' = \frac{r_2 + r'}{1 + r_2r'} \text{ (fig. 19}c\text{).}$$

En recommençant le même raisonnement, on obtient finalement :

$$R = \left(\frac{r_1 + r''}{1 + r_1r''}\right)^2.$$

C'est le facteur de réflexion maximum cherché.

On pourrait ainsi par récurrence calculer facilement le facteur de réflexion maximum de 4, 5, 6, 7, etc..., couches d'épaisseur optique $\lambda/4$.

Le calcul de R pour une longueur d'onde quelconque est beaucoup plus compliqué et ne cadre jamais exactement avec l'expérience pour de nombreuses causes : les indices varient avec λ et ne sont jamais connus avec précision, les épaisseurs des couches réalisées ne sont

jamais rigoureusement égales, enfin le milieu d'indice élevé est presque toujours légèrement absorbant.

Nous nous bornerons donc au calcul élémentaire indiqué plus haut, ce qui sera suffisant pour nous permettre de choisir le type de couche qui donnera l'ordre de grandeur de R désiré. Nous n'utiliserons pas les méthodes analytiques ou graphiques pour étudier la variation de R avec λ, parce que la mesure expérimentale de $R = f(\lambda)$ sur les couches réalisées en quelques heures par évaporation s'est montrée beaucoup plus rapide que les calculs.

§ **2. Choix des matériaux**. — A) *Couche d'indice élevé*. — Nous avons intérêt à prendre un corps d'indice aussi élevé que possible afin d'obtenir un facteur de réflexion donné avec un nombre minimum de couches. Le sulfure d'antimoine, trop absorbant, ne convient pas malgré son indice exceptionnel, voisin de 3. Il nous reste donc le choix entre TiO_2 ou SZn. Des couches multiples TiO_2-SiO_2 ont été réalisées par Cartwright et Turner (25) ainsi que des couches TiO_2-MgF_2 par M. Banning (26). Mais dans ce dernier cas, le dépôt de TiO_2 était effectué par combustion de $TiCl_4$ au voisinage du verre et non par vaporisation dans le vide. Par évaporation, la préparation de couches multiples de TiO_2 serait, en effet, fort incommode pour plusieurs raisons : non seulement il faudrait opérer autant d'oxydations à 400° que nous déposerions de couches de Ti, mais encore l'épaisseur définitive de chaque couche serait difficile à déterminer puisque le dépôt de titane sous vide a une épaisseur différente de la couche oxydée finalement obtenue.

Pour des raisons de commodité et de facilité d'évaporation, nous nous sommes donc arrêtés au sulfure de zinc.

B) *Couches de bas indice*. — Nous avons pratiquement le choix entre quatre fluorures :

CaF_2 $n = 1,22$, LiF $n = 1,29$, cryolithe $n = 1,35$ et MgF_2 $n = 1,38$ à 1,40.

Le fluorure de calcium donne des couches extrêmement fragiles, MgF_2, au contraire, permet de réaliser des dépôts très adhérents ainsi que la cryolithe. Le défaut principal de LiF, son hygroscopie en couches minces, n'est pas en cause pour les couches en sandwich. Nous pourrons donc utiliser l'un des trois fluorures : FLi, MgF_2, cryolithe à moins d'incompatibilité de nature chimique entre deux milieux voisins. Par exemple, nous avons constaté une altération rapide à l'air humide de couches multiples de sulfure d'antimoine-cryolithe alors que les couches Sb_2S_3-MgF_2 se conservaient normalement dans les mêmes conditions.

Choix du type de couches multiples. — Nous avons déjà donné les caractéristiques d'une couche de haut indice en $\lambda/4$ pour SZn. Si nous désirons un miroir à deux couches, nous aurons le choix entre

l'addition d'une couche de bas indice, côté verre (20*b*) ou côté air (20*a*). Dans ce dernier cas, la couche de fluorure d'indice intermédiaire entre celui de l'air et celui du sulfure de zinc joue le rôle d'anti-reflet pour l'épaisseur λ/4; son effet est contraire au but recherché. Pour rendre le facteur de réflexion de l'ensemble maximum nous devons donner à cette couche l'épaisseur λ/2, mais on retombe alors sur le facteur de réflexion de la couche simple de SZn. La disposition 20*a* ne permet donc, en aucun cas, de dépasser le facteur de réflexion de la couche unique d'indice élevé.

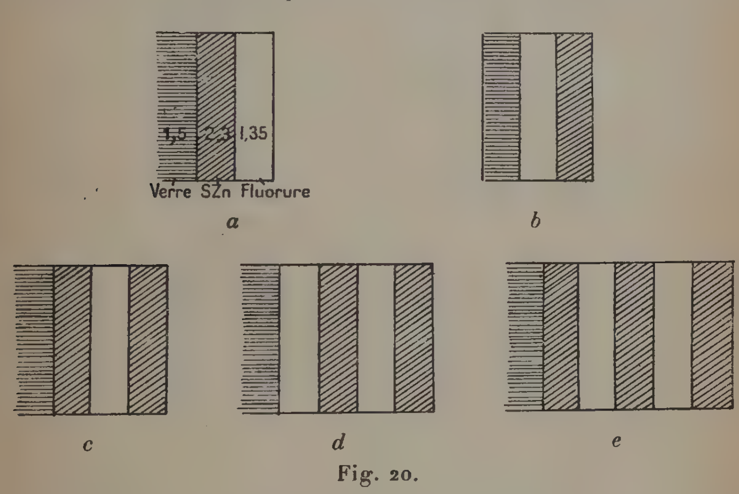


Fig. 20.

La disposition 20*b*, couche de bas indice entre le verre et le SZn s'impose et les types de couches multiples que nous choisirons auront les dispositions : 20*b*, 20*c*, 20*d*, 20*e*, etc., suivant que l'on désire 2, 3, 4, 5 couches élémentaires successives. Il est à prévoir que les combinaisons à nombre de couches impair seront les plus avantageuses. En effet, les types pairs 20*b*, 20*d*, à couche de bas indice au contact du verre, n'apportent qu'une surface de séparation à très faible facteur de réflexion supplémentaire par rapport à la simple couche de haut indice ou la triple couche 20*c*.

Nous avons consigné, dans le tableau ci-dessous, les valeurs de R maximum pour des couches élémentaires, d'égale épaisseur optique, d'indices alternativement : 2,3 et 1,35.

Type	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Nombre de couches . . .	1	2	3	4	5
R maximum	0,31	0,39	0,675	0,725	0,87

Comme prévu, l'accroissement du facteur de réflexion quand on passe de 2 à 3 couches (28,5 o/o) est beaucoup plus considérable que pour le passage de 1 à 2 couches (8 o/o). De même, R augmente de 5 o/o de 3 à 4 couches, alors que le gain atteint 14,5 o/o de 4 à 5 couches. Comme il n'est ni plus difficile ni plus long de préparer un miroir à 5 couches, par exemple, qu'un miroir à 4 couches, on choisit, en général, les types de miroirs à nombre impair de couches.

Nous allons étudier maintenant l'influence de l'indice de la couche de fluorure, c'est-à dire du fluorure utilisé pour des miroirs au sulfure de zinc ($n = 2,3$).

Nombre de couches	$n = 1,22$	$n = 1,29$	$n = 1,35$	$n = 1,38$
3	R = 0,725	0,70	0.675	0,66
5	0,91	0,89	0,87	0,86

Si nous mettons F_2Ca de côté à cause de la faible solidité des couches, nous voyons que l'utilisation de l'un quelconque des trois autres fluorures, FLi, cryolithe, F_2Mg est à peu près indifférente. Nous avons utilisé la cryolithe qui s'évapore facilement.

§ 4. **Mesure expérimentale des facteurs de réflexion et d'absorption.** — Nous nous sommes limités à des mesures dans le spectre visible. Pour obtenir une bonne précision (supérieure à 0,5 o/o) nous avons monté un appareil basé sur le même principe que celui de M. Terrien (27) mais transformé pour l'incidence normale.

La figure 21, ci-après, en donne le schéma.

Le faisceau de mesure, issu d'une lampe d'auto 12 volts 6 ampères traverse un monochromateur avant de pénétrer dans l'appareil. Le flux qui atteint la cellule est trop faible pour une cellule à couche d'arrêt ou une cellule à vide sans amplification, aussi avons-nous utilisé une cellule à multiplicateur (R. C. A. type 931 A ou 1 P 22) placée derrière un verre dépoli. Comme ce verre est conjugué du miroir M, la position de l'aire éclairée sur V ne dépend pas du réglage d'orientation de M et les variations de sensibilité de la cellule suivant les régions de la cathode sont complètement éliminées.

Avec un galvanomètre décelant $3 \cdot 10^{-9}$ amperes par millimètre de déviation, la sensibilité est largement suffisante pour rendre inutile toute amplification.

Pour mesurer un facteur de transmission, il suffit de faire deux lectures : miroir semi-transparent M escamoté, puis en position de travail (avec E_1 occultant, le faisceau S_1D_1 dans le cas de la figure).

Pour la mesure d'un facteur de réflexion, deux lectures ne suffisent pas car les produits des facteurs de réflexion de $S_2D_2G_2$ et $S_1D_1G_1$ ne sont jamais rigoureusement égaux. Appelons ρ_1 et ρ_2 ces produits.

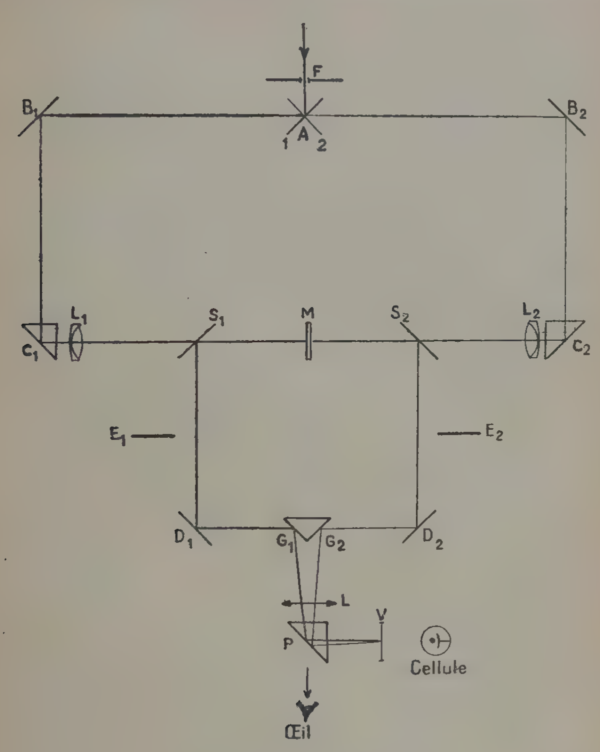


Fig. 21. — Appareil pour la mesure de R. T. A. sous incidence normale.

$AB_1B_2C_1C_2D_1D_2G_1G_2$: miroirs opaques aluminés.
S_1S_2 : miroirs semi-transparents.
L_1L_2 : achromats diamètre 30 mm., $f = 170$ mm.
E_1E_2 : écrans opaques escamotables S_1D_1 occultant les faisceaux S_2D_2.
F : fente de sortie du monochromateur, L_1 et L_2 donnent de F une image au voisinage de L.
M : miroir semi-transparent à étudier, son support est escamotable et orientable. L donne de M une image sur le verre dépoli V.
P : prisme escamotable permettant l'observation visuelle pendant le réglage de l'orientation de M.
A : peut occuper deux positions rectangulaires de façon à diriger le faisceau incident, soit vers B_1, soit vers B_2.

Toutes les pièces optiques ont été disposées sur des consoles de Dural placées sur un socle de dimensions 40 × 50 cm.

Le rapport des lectures $\left\{ \begin{array}{l} \text{M escamoté trajet } MS_2D_2G_2LPV \\ \text{M position de travail trajet } MS_1D_1G_1LPV \end{array} \right.$

permet de connaître $R\frac{\rho_1}{\rho_2}$ et non R.

Pour éliminer les valeurs inconnues de $\rho_1\rho_2$, il faut faire deux lectures nouvelles en changeant le sens du faisceau qui tombe sur M — manœuvre de A — afin de mesurer $R\frac{\rho_2}{\rho_1}$.

La valeur réelle de R sera la moyenne géométrique des deux facteurs de réflexion apparents mesurés.

Le tableau ci-dessous indique les différentes manœuvres à effectuer et les mesures correspondantes :

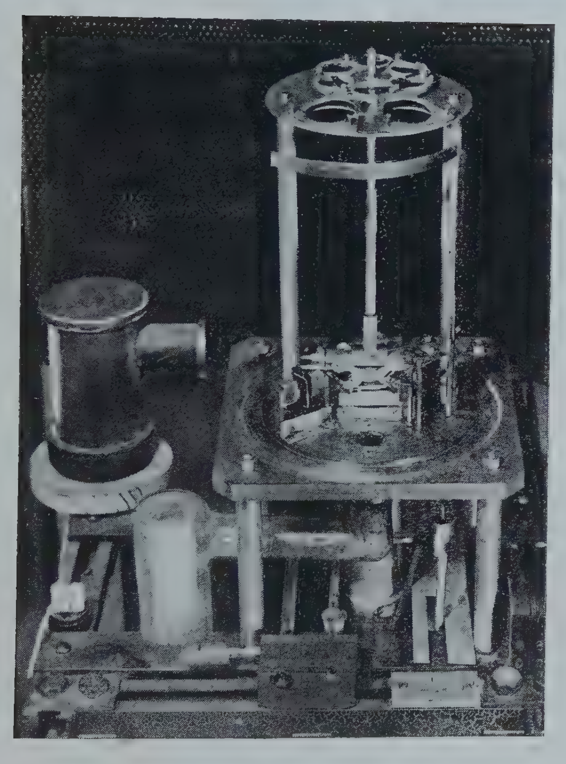
Miroir A	Ecran E_1	Ecran E_2	Trajet	Mesure
Posit. 1			$AB_1C_1S_1M$ > $S_1D_1G_1PV$ / $S_2D_2G_2PV$	$T + \frac{\rho_1}{\rho_2}R = a_1$
	Fermé		$AB_1C_1S_1MS_2D_2G_2PV$	$T = b_1$
		Fermé	$AB_1C_1S_1MS_1D_1G_1PV$	$\rho_1/\rho_2 R = c_1$
Posit. 2			$AB_2C_2S_2M$ > $S_2D_2G_2PV$ / $S_1D_1G_1PV$	$T + \frac{\rho_2}{\rho_1}R = a_2$
	Fermé		$AB_2C_2S_2MS_2D_2G_2PV$	$\frac{\rho_2}{\rho_1}R = c_2$
		Fermé	$AB_2C_2S_2MS_1D_1G_1PV$	$T = b_2$

A l'aide de huit lectures (six correspondant aux positions ci-dessus + deux lectures M escamoté), on réalise six mesures qui doivent vérifier : $b_1 = b_2$ et $a_1 = b_1 + c_1$; $a_2 = b_2 + c_2$, les valeurs cherchées sont :

$$T = b_1 = b_2$$
$$R = \sqrt{c_1 c_2}.$$

Si les deux circuits optiques MSDG sont suffisamment analogues pour qu'on puisse écrire : $\rho_1/\rho_2 = 1 + \varepsilon$ c'est-à-dire pour qu'on puisse confondre la moyenne géométrique de c_1 et c_2 avec leur moyenne arithmétique, nous pouvons écrire : $R + T = \frac{a_1 + a_2}{2}$ et deux mesures suffisent pour déterminer l'absorption $A = 1 - R - T$.

Remarquons que pour les couches absorbantes, A dépend du sens de la lumière incidente. Il faut donc retourner M en même temps que



Vue d'ensemble du mécanisme pour évaporation de couches multiples.

De bas en haut, au voisinage de la verticale du centre de la platine : la boîte à cellule ; la canalisation et le trou de pompage ; la fente de passage du faisceau réfléchi ; un creuset à cryolithe et les amenées de courant ; l'électrode horizontale de nettoyage ionique ; les supports des deux verres à traiter ; le disque à verres témoins et ses 6 lentilles.

A gauche du trou de pompage : la jauge de Penning.

l'on manœuvre le miroir A de la position 1 à la position 2. Pour les lames d'interféromètre, c'est l'absorption relative à la lumière incidente côté air, que nous mesurerons.

Il ne faut pas oublier non plus de faire la correction relative aux réflexions parasites sur la seconde face du verre support après avoir vérifié visuellement, lors du réglage d'orientation de M, qu'aucun faisceau réfléchi n'est diaphragmé entre M et V.

§ 5. Résultats de mesures sur des miroirs à 5 et 7 couches SZn-cryolithe. — Des miroirs à couches alternées SZn-cryolithe ont déjà été réalisés par évaporation dans le vide par M. Banning (28) en tant que filtres colorés ou séparateurs de faisceaux. Cet auteur se borne à signaler que la réflexion est sensiblement complémentaire de la transmission sans effectuer de mesures d'absorption.

La connaissance précise de l'absorption n'a pas grande importance pour les miroirs à trois couches en $\lambda/4$ dont la réflexion ne dépasse guère 0,65. La transparence $\mathfrak{T}$ de l'étalon reste en effet au-dessus de 0,8 (chapitre Ier, § 2, fig. 2) même pour une absorption de l'ordre de 0,03. Une telle absorption devient au contraire gênante pour des miroirs à facteur de réflexion plus élevé à 5 ou 7 couches (Pour $R = 0,90$ une absorption $A = 0,025$ fait tomber $\mathfrak{T}$ à 0,55).

Comme l'augmentation du nombre de couches de sulfure de zinc va justement faire croître l'absorption, il y a lieu d'étudier expérimentalement en détail l'absorption de tels miroirs en fonction du nombre de couches et de la longueur d'onde.

Avant de donner des résultats numériques, précisons que l'absorption d'une couche de SZn dépend beaucoup de la pureté du produit évaporé et de la conduite de l'évaporation.

Le sulfure utilisé dans nos expériences est un sulfure de zinc phosphorescent, contenant des traces de cuivre. La phosphorescence disparaît d'ailleurs pour les couches minces déposées par évaporation.

L'absorption peut augmenter considérablement si l'évaporation n'est pas bien conduite, aussi allons-nous préciser les conditions exactes de la préparation des couches. Le SZn est placé à l'intérieur d'une nacelle de type spécial en molybdène (fig. 21 *bis*). Dès que la pression atteint 10^{-4} de Hg, la nacelle est chauffée au rouge cerise pour un dégazage préliminaire du produit. Il est avantageux de suivre la pression au moyen d'une jauge de Penning ; vers la fin du dégazage, on peut alors observer, entre les électrodes de la jauge, une lueur pourpre qui montre bien qu'il ne s'agit ni de vapeur d'eau ni d'air dégagés sous l'action de la chaleur. Peut-être s'agit-il de soufre en excès. Par élévation de la température du creuset progressivement jusqu'au rouge blanc, la lueur pourpre s'intensifie tandis que la pression se maintient au voisinage de 10^{-4} mm. Le dégagement cesse ensuite presque brusquement et l'indication de la jauge de Penning

tombe au-dessous de toute valeur mesurable. L'évaporation se produit alors et de bonnes couches de SZn sont obtenues si on évite toute surchauffe. La forme du creuset permet justement de chauffer le sulfure uniformément et de se tenir à la température la plus basse du creuset compatible avec une vitesse suffisante d'évaporation (par

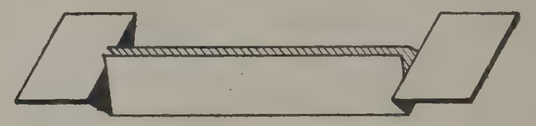


Fig. 21 *bis*. — Creuset pour évaporation de sulfure de zinc.

exemple, une couche en $\lambda/4$ est obtenue en une minute environ pour une distance d'évaporation de 30 cm.). Le résidu de sulfure contenu dans le creuset, après une évaporation, ne peut être utilisé pour une opération ultérieure sous peine de donner des couches beaucoup plus absorbantes.

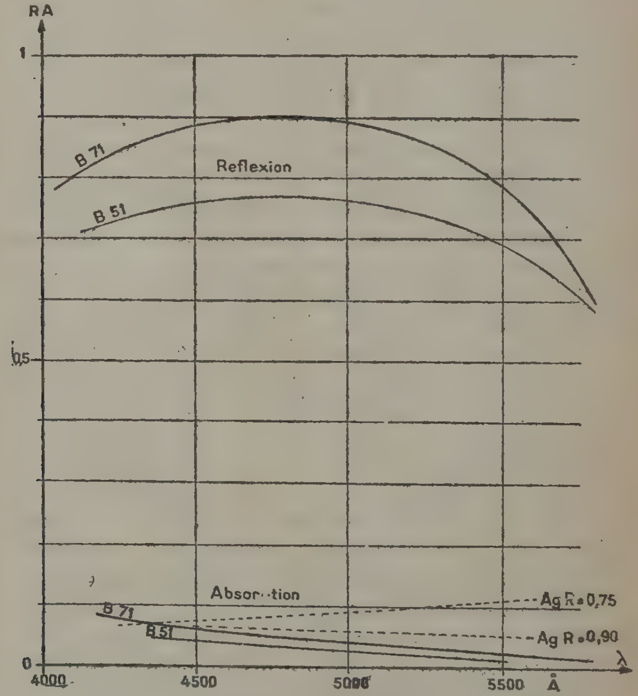


Fig. 22. — Réflexion et absorption de miroirs à 5 et 7 couches alternées sulfure de zinc-cryolithe.

En observant toutes ces précautions, on obtient des couches de sulfure de zinc dont les propriétés sont assez bien reproductibles. La figure 22 illustre les résultats obtenus pour des miroirs sulfure de zinc-cryolithe à 5 et 7 couches à peu près égales à $\lambda/4$ pour $\lambda = 4\,800$ Å. L'absorption devient appréciable au-dessous de 5 300 Å, surtout pour le miroir B71, où elle atteint 0,065 pour $\lambda = 4\,400$ Å. Une telle couche n'est pas meilleure qu'une couche d'argent fraîchement déposée pour cette longueur d'onde.

$\lambda = 4\,358$ Ag	R = 85,7 o/o	A = 6,4 o/o
$\lambda = 4\,400$ B71	R = 87,5 o/o	A = 6,5 o/o

(Il est probable que cette absorption pourrait être encore diminuée par l'emploi de produits plus purs que ceux dont je disposais).

Par contre, une couche quintuple comme B51 est nettement moins absorbante qu'une couche d'argent de même facteur de réflexion, même pour $\lambda = 4\,400$ Å.

$\lambda = 4\,358$ Ag	R = 75 o/o	A = 7 o/o
$\lambda = 4\,400$ B51	R = 75 o/o	A = 4,5 o/o

La réflexion sélective des miroirs SZn-cryolithe à couches égales ne permet pas à un seul étalon interférentiel de couvrir tout le spectre visible. Par exemple, si nous désirons obtenir des anneaux de finesse 10 de 4 000 à 6 500 Å, il nous faudra des miroirs de facteur de réflexion supérieur à 0,73 dans toute cette région spectrale. Les courbes expérimentales de la figure 23*a* montrent qu'on peut couvrir ce domaine spectral au moyen de deux miroirs à cinq couches égales, en $\lambda/4$ pour 4500 et 5 700 Å environ. La figure 23*b* donne la transparence $\mathfrak{T}$ des étalons correspondants ainsi que la transparence d'étalons argentés pour des couches d'argent fraîches qui ont la même réflexion maximum que chacun des deux miroirs SZn-cryolithe. L'avantage reste nettement aux couches non métalliques. Le temps de pose est divisé par deux et la conservation des couches est excellente, comme nous avons pu le constater par des observations portant sur une durée d'une année. Leur solidité mécanique est également très supérieure à celle des couches d'argent.

Il est possible d'obtenir des miroirs peu sélectifs en réalisant volontairement des couches inégales. Le miroir B51 a été ainsi réalisé avec des couches élémentaires en $\lambda/4$ pour des longueurs d'onde comprises entre 4 300 et 5 200 Å environ. La courbe $R = f(\lambda)$, fig. 24, met bien en évidence l'aplatissement du maximum par rapport au miroir B52 à couches égales. En même temps, le facteur de réflexion maximum est abaissé, comme prévu. Il doit être possible de réaliser

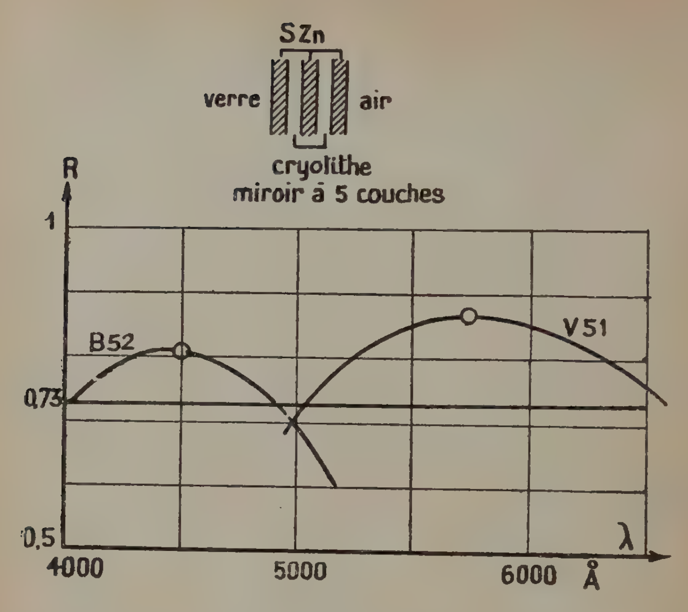


Fig. 23*a*.

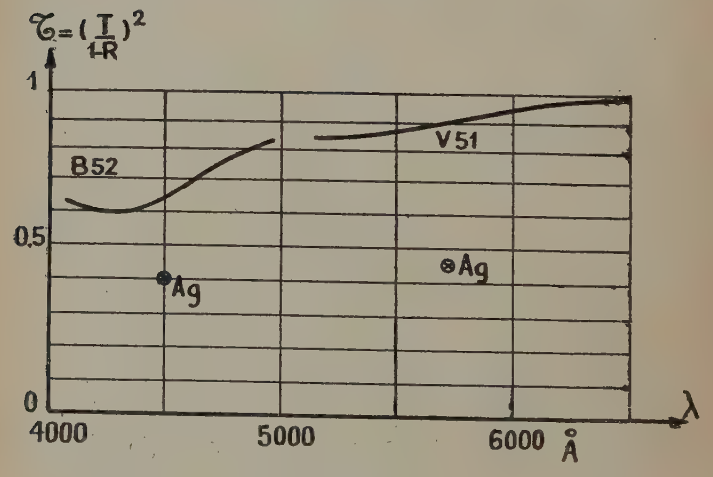


Fig. 23*b*.

Fig. 23. — Réflexion des miroirs et transparence des étalons correspondants pour deux miroirs à 5 couches alternées SZn-cryolithe. Epaisseur de chaque couche élémentaire $\lambda/4$ pour $\lambda = 4500$ et 5700 Å.

des miroirs du type haut indice, bas indice dont le facteur de réflexion reste sensiblement constant dans un intervalle spectral supérieur à 2 000 Å. Nous avons tenté quelques essais dans cette voie et obtenu des résultats encourageants. Cependant, une étude systé-

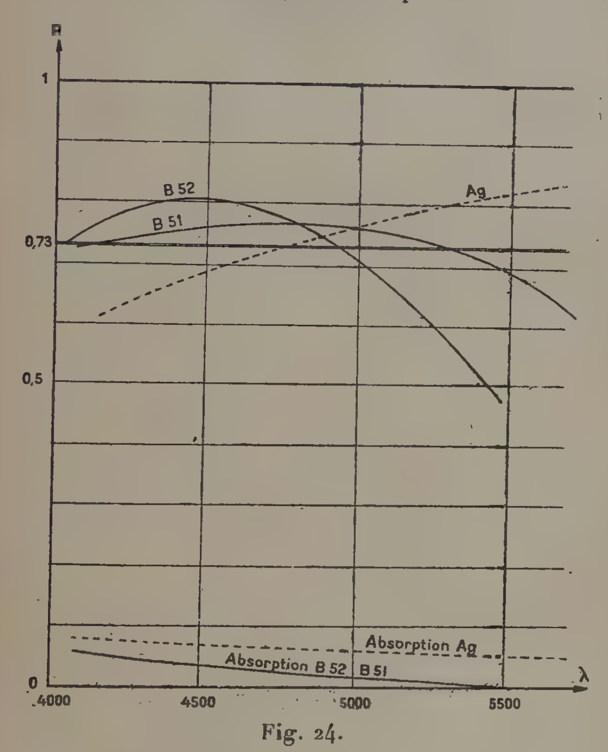


Fig. 24.

matique à la fois théorique et expérimentale reste à faire pour déterminer les épaisseurs des couches élémentaires qui donnent les meilleurs résultats. Nous n'avons pas entrepris cette étude car les résultats obtenus avec des miroirs tels que B51 se sont montrés déjà suffisants pour les besoins des études interférométriques en cours.

III. — Couches métalliques semi-transparentes, améliorées par des couches multiples non absorbantes

Nous avons obtenu d'excellents résultats à l'aide de couches semi-transparentes d'argent recouvertes de couches bas indice, haut indice comme la cryolithe et le sulfure de zinc. L'absorption peut ainsi être

réduite à 0,02 pour des facteurs de réflexion dépassant 0,95 si c'est nécessaire.

L'amélioration du facteur de réflexion d'un métal massif à l'aide de couches minces de matériaux non absorbants a déjà fait l'objet de nombreux travaux (29), (30), (23), mais il ne semble pas que les propriétés des couches métalliques *semi-transparentes* recouvertes de matériaux non absorbants aient été étudiées jusqu'ici, ni leur emploi préconisé en interférométrie. Nous allons donner les éléments théoriques du calcul de ces couches, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs applications particulières en interférométrie.

§ 1. Propriété générale d'une couche semi-transparente absorbante, recouverte de couches non absorbantes (sous incidence normale). — *a*) Nous allons montrer que la quantité $\frac{T}{1-R}$ pour un tel système est un invariant pour une couche absorbante donnée, quels que soient le

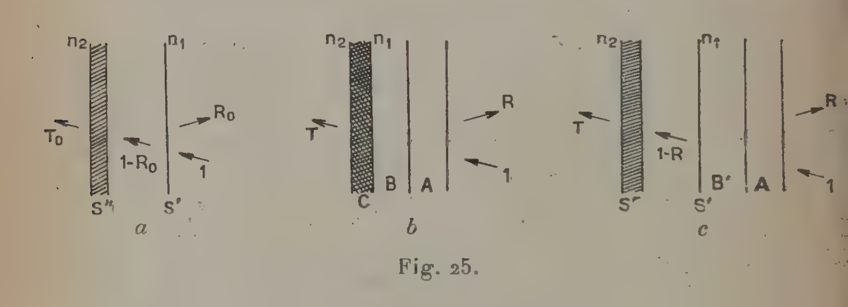


Fig. 25.

nombre, l'épaisseur et l'indice des couches transparentes ajoutées, pourvu que les milieux encadrant la couche absorbante restent les mêmes. En effet, la couche mince absorbante et réfléchissante C peut être fictivement remplacée par une surface de séparation S′ de même facteur de réflexion R_0 suivie d'une couche absorbante S″ non réfléchissante. L'énergie qui traverse S′, non absorbante, est proportionnelle à $(1 - R_0)$. L'absorption de S″ peut être caractérisée par le coefficient α tel que la transmission s'écrive :

$$T_0 = \alpha(1 - R_0) \text{ (fig. 25}a\text{)}.$$

Supposons maintenant la couche C recouverte de couches non absorbantes A et B (fig. 25*b*). En vertu de la remarque précédente, l'ensemble des couches (*b*) peut être remplacé par un ensemble fictif (*c*) de mêmes facteurs de transmission T et de réflexion R. Le principe de la conservation de l'énergie indique que la fraction

$(1-R)$ de l'énergie incidente traverse S'. Cette fraction sera partiellement absorbée par S'' suivant la relation :

$$T = \alpha'(1-R)$$

et :

$$\alpha' = \alpha = \frac{T}{1-R} = \frac{T_0}{1-R_0}.$$

si les milieux transparents qui encadrent la couche absorbante sont les mêmes que dans le cas initial de la couche absorbante unique.

Cette dernière condition est indispensable, car l'absorption d'une couche métallique d'épaisseur donnée dépend des indices des milieux qui l'encadrent. Elle dépend, en outre, du sens de la lumière incidente; aussi la propriété qui vient d'être établie pour des rayons incidents côté couches multiples non absorbantes, ne reste-t-elle pas valable pour les rayons qui tombent d'abord sur la lame absorbante. *A fortiori*, elle ne vaut pas non plus pour les couches multiples comportant plusieurs couches absorbantes.

b) Etudions maintenant le problème au point de vue phases.

Puisque les deux rôles : réflexion et absorption de la couche absorbante sont séparés par la pensée, la surface de séparation S', fictive, uniquement semi-transparente sans absorption ne peut donner, par réflexion, un changement de phase autre que o ou π. La couche réelle absorbante donnait, au contraire, un changement de phase φ différent de ces valeurs. Pour en tenir compte, il suffit de donner à la couche fictive B' une épaisseur convenable, différente de celle de la couche réelle B. Cela n'altère en rien les conclusions précédentes relatives aux intensités réfléchies, transmises et absorbées.

§ 2. **Choix du type de couche.** — L'importance, en interférométrie, de la conservation de $T/1-R$ est évidente puisque la transparence d'un étalon interférentiel s'exprime justement par l'expression :

$$\mathfrak{T} = \left(\frac{T}{1-R}\right)^2.$$

Pour obtenir une diminution de l'absorption d'un miroir semi-transparent métallique, il suffira de le recouvrir de couches non absorbantes choisies de telle façon que R soit augmenté; T diminue alors et puisque $\frac{T}{1-R} = \frac{1}{1+A/T} = C^{te}$, $\frac{A}{T}$ se conserve et A diminue dans les mêmes proportions que T.

Pour prévoir les propriétés d'un type de couche déterminé on calculera R sans se préoccuper de la transmission et on aura T ensuite, à partir de la valeur de R trouvée.

a) Pour choisir le type de couche multiple destinée à augmenter R, on pourra donc se reporter tout d'abord aux études déjà faites

concernant les métaux à l'état massif. On constate qu'une seule couche, même d'indice élevé ne saurait augmenter R de façon notable. D'après F. Abelès (29), une couche d'indice 2,4 (TiO_2) déposée sur un miroir massif d'aluminium avec une épaisseur calculée pour donner à R sa valeur maximum ($\lambda = 5\,460$ Å) élève le facteur de réflexion de 0,902 à 0,914. Dans les mêmes conditions, un miroir de chrome passe de $R_0 = 0{,}66$ à $R = 0{,}68$, soit un gain insignifiant. A partir de deux couches, une de bas indice, une de haut indice, l'accroissement de R peut devenir considérable pour des épaisseurs convenablement choisies (29). Un miroir de chrome recouvert d'une couche d'indice $n = 1{,}35$ suivie d'une couche d'indice 2,4 passe de $R_0 = 0{,}66$ à $R = 0{,}88$.

Bien qu'on puisse envisager, comme cela a été fait pour l'aluminium, des couches quadruples telles que MgF_2-TiO_2-MgF_2-TiO_2, les résultats précédents pour une double couche sur métal massif nous montrent qu'il sera inutile d'aller aussi loin pour les besoins de l'interférométrie.

Puisque le métal le moins absorbant aux facteurs de réflexion élevés est l'argent, et puisque nous avons choisi la cryolithe et le sulfure de zinc pour les couches multiples non métalliques déjà réalisées, nous aboutissons au type mixte :

Argent-cryolithe-sulfure de zinc.

La méthode de calcul par récurrence exposée pour les couches non absorbantes (chap. III, II, § 1) suffit pour nous permettre de connaître les performances maxima de telles couches. Nous pouvons, en effet, remplacer la couche métallique d'Ag par une couche fictive de même facteur de réflexion et supposer que le changement de phase à la réflexion sur cette couche fictive est π. La couche triple de facteur de réflexion maximum sera alors constituée par la couche fictive recouverte de deux couches d'épaisseur $\lambda/4$ de cryolithe et sulfure de zinc, cas déjà traité.

Soit, par exemple, une couche d'argent d'indice $n = 0{,}18 - 3{,}67j$ et d'épaisseur 29 mµ placée entre deux milieux d'indice 1,5 et 1,35. Le facteur de réflexion calculé pour les rayons incidents côté indice 1,35 vaut $R_0 = 0{,}766$ avec $T_0 = 0{,}160$ et $A_0 = 0{,}074$.

En conservant les notations du chapitre III, II, § 1 on a :

$$r' = \sqrt{0{,}766} = 0{,}875$$

$$r'' = 0{,}924 \qquad \text{et} \qquad R = 0{,}93.$$

La conservation de $T/I - R$ donne $T = 0{,}048$ et $A = 0{,}022$.

Nous avons pris soin de prendre pour R_0 et T_0 les valeurs calculées pour une couche d'argent entre verre et cryolithe. Expérimentalement,

seules les valeurs de R et T relatives à une couche d'argent placée entre verre et air seront accessibles. Nous allons préciser l'écart pour les miroirs d'argent pratiquement utilisés, c'est-à-dire d'épaisseur comprise entre 20 et 40 mμ.

Le calcul graphique de P. Cotton (23) relatif à la couche de 29 mμ donne (pour $\lambda = 5\,780$ Å) :

Verre-argent-air : $R_0 = 0,801$; $T_0 = 0,138$; $T_0/1 - R_0 = 0,693$ et $\mathfrak{C} = 0,48$.

Verre-argent-cryolithe : $R_0 = 0,766$; $T_0 = 0,160$; $T_0/1 - R_0 = 0,684$ et $\mathfrak{C} = 0,47$.

L'erreur faite en prenant pour $T_0/1 - R_0$ les valeurs relatives à la couche verre-argent-air n'est guère supérieure à 1 o/o, c'est-à-dire, bien inférieure aux erreurs d'expérience.

On voit que pour l'exemple choisi, l'absorption 0,022 de la couche d'argent améliorée par la double couche cryolithe-SZn est sensiblement le tiers de l'absorption 0,061 de la couche d'argent nu.

b) *Calcul de l'épaisseur de la couche de cryolithe.* — Le facteur de réflexion d'un ensemble de couches est, en général, maximum

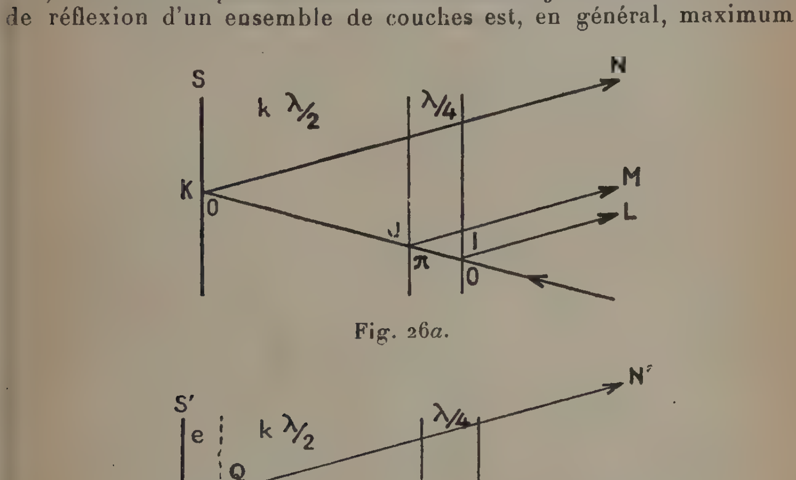


Fig. 26*a*.

Fig. 26*b*.

lorsque les rayons qui proviennent de la première réflexion sur chacune des surfaces de séparation sont en phase ; or, le déphasage entre deux rayons réfléchis dépend à la fois de l'épaisseur optique

des couches et des changements de phase à la réflexion. Lorsque ces changements de phase sur les surfaces de séparation successives sont alternativement π, o, π, o..., comme pour les couches haut indice, bas indice, haut indice, etc..., toutes les couches doivent avoir une épaisseur optique de $\lambda/4$. Dans notre cas, si la couche semi-transparente d'argent donnait à la réflexion un changement de phase π, la couche de cryolithe devrait avoir une épaisseur de $\lambda/4$ comme pour les miroirs composés uniquement de cryolithe et de sulfure de zinc. En réalité, la couche d'argent donne un changement de phase φ qui, aux épaisseurs considérées (20 à 40 mμ), est toujours une avance. Pour déterminer l'épaisseur de la couche de cryolithe qui donne le maximum de réflexion, considérons le cas d'une double couche cryolithe-SZn (fig. 26*a*) déposés sur une surface S dont nous choisissons les propriétés. Supposons, tout d'abord, que la réflexion K sur S se fasse sans changement de phase. Pour que les amplitudes des rayons IL-JM-KN s'ajoutent, il faut que la couche de cryolithe ait une épaisseur de $k\lambda/2$, de manière que la différence de marche entre JM et KM soit un nombre entier de λ.

Supposons maintenant que la réflexion se produise en K' sur une couche métallique. Nous introduisons ainsi une avance φ ; pour que la différence de marche entre JM et K'N' soit encore $k\lambda$, il faut compenser cette avance φ par un retard équivalent causé par un déplacement « *e* » de la surface S en S'. Le chemin optique pour K'N' est ainsi augmenté de :

$$n(PK' + K'Q) = 2ne$$

$$\varphi = 2\pi \frac{2ne}{\lambda}, \qquad \text{d'où} \qquad ne = \varphi \frac{\lambda}{4\pi} = \frac{\varphi}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{4}$$

ne représente l'épaisseur minimum à donner à la couche de cryolithe ($k = 0$). Pour les couches d'argent envisagées φ est une avance inférieure à π (31) ; *la couche de cryolithe sera donc d'épaisseur inférieure à* $\lambda/4$.

On peut évaluer φ par le calcul, mais cela suppose la connaissance de l'indice complexe de l'argent pour chaque épaisseur et chaque longueur d'onde. Cependant, pour les couches d'épaisseur supérieure à 20 mμ que nous désirons utiliser, on peut supposer avec une bonne approximation que les constantes de l'argent en couches minces sont celles du métal massif (31). Dans ces conditions, le calcul peut nous permettre de préciser l'ordre de grandeur de la variation de λ avec l'épaisseur de la couche.

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus par voie graphique (méthode P. Cotton) pour $\lambda = 5\,780$ Å : $n = 0{,}18 - 3{,}67j$.

La couche d'argent est placée entre des milieux d'indices 1,5 et 1,35. Les valeurs de R et φ sont relatives à des incidents côté bas indice.

Epaisseur de la couche d'argent	R_0	Degrés	Epaisseur de la couche de cryolithe pour R_{max}
∞	0,94	141°	0,196 λ = λ/5,1
29 mμ	0,76	137°	0,190 λ = λ/5,25
22 mμ	0,63	134°	0,186 λ = λ/5,4

Pour un milieu de bas indice différent, les valeurs de λ ne changeraient pas beaucoup. Voici, en effet, à titre indicatif, les valeurs de $\varphi\infty$ (couche opaque) suivant l'indice du milieu en contact avec l'argent, toujours pour λ = 5 780 Å :

Argent-air : $n = 1$ $\varphi\infty = 150° = 0{,}415\lambda$.
Argent-cryolithe : $n = 1{,}35$ $\varphi\infty = 141° = 0{,}392\lambda$.
Argent-verre : $n = 1{,}5$ $\varphi\infty = 135° = 0{,}376\lambda$.

En résumé, les considérations théoriques et les calculs effectués à partir des valeurs communément admises pour les constantes de l'argent nous font prévoir une absorption réduite à 2 o/o et des facteurs de réflexion pouvant atteindre 98 o/o pour des couches d'argent améliorées au moyen d'une couche de cryolithe d'épaisseur comprise entre λ/5 et λ/5,5 et d'une couche de SZn d'épaisseur λ/4.

§ 3. **Mesures des facteurs de réflexion élevés**. — Pour calculer la transparence d'un interféromètre Fabry-Pérot, on a besoin de connaître les facteurs de réflexion des couches semi-transparentes avec une erreur d'autant plus petite que leur valeur est plus élevée. En effet, R intervient en dénominateur de l'expression $\left(\frac{T}{1-R}\right)^2$ et si nous commettons une erreur de 0,01 sur R = 0,90, il en résulte une erreur de plus de 20 o/o sur $\mathcal{T}$; aussi avons-nous dû réaliser un appareil spécialement adapté à la mesure précise des facteurs de réflexion supérieurs à 0,90.

Cet appareil, dont le schéma est indiqué (fig. 27), s'inspire de la méthode imaginée par Fabry et Buisson : on mesure visuellement l'affaiblissement d'un faisceau qui a subi N réflexions successives sur le miroir dont on veut connaître le facteur de réflexion. Nous avons utilisé un procédé différent de celui de Fabry et Buisson pour la mesure de cet affaiblissement.

Les deux lames A, identiques, sont les galets d'étalon interférentiel à mesurer. Elles sont placées entre une lunette et un collimateur réglés pour l'infini. Après un réglage convenable de l'orientation des miroirs A, on peut observer une succession d'images $A_1A_2A_3A_4A_5$... dont l'intensité décroît suivant une progression géométrique de raison R^2.

Si nous plaçons maintenant un couple de lames planes B identiques entre elles et de facteur de réflexion ρ derrière les lames A, nous obtenons de nouvelles séries d'images qui sont géométriquement la reproduction de la série $A_1A_2A_3A_4A_5$... et qui sont dues aux réflexions multiples sur les lames B. Pour une orientation quelconque des lames de comparaison B, on obtient, par exemple, l'aspect de la figure 27*b*.

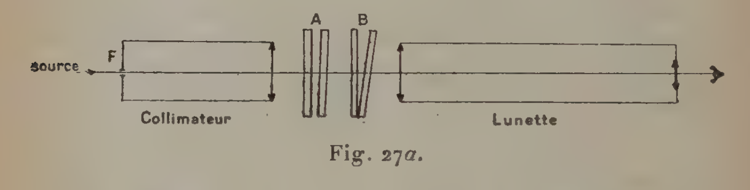


Fig. 27*a*.

Fig. 27*b*.

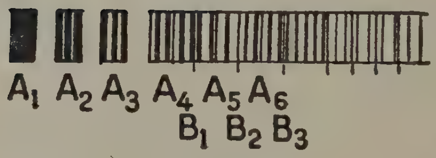


Fig. 27*c*.

Fig. 27. — Appareil de mesure des facteurs de réflexion supérieurs à 0,90.

Les intensités des images $A_1B_1B'_1$ ainsi que $A_2B_2B'_2$ sont en progression géométrique de raison ρ^2.

On va comparer visuellement B_1 à A_N. Pour cela, on règle la largeur de la fente F ou l'orientation des lames A, de façon à obtenir des images $A_1A_2A_3$... séparées par des espaces obscurs de largeur égale à la largeur des images. On règle ensuite les lames B de manière que l'ensemble $B_1B_2B_3$... soit sur la même horizontale que $A_1A_2A_3$... (fig. 27*c*). La rotation d'une des lames B autour d'un axe vertical fait alors défiler B_1 successivement entre A_2A_3 puis A_3A_4, etc.

Quand on a obtenu la position de B_1 telle qu'on observe l'égalité des éclairements de B_1 et d'une des deux images A qui l'entourent, on peut écrire :

$$R^{2N} = \rho^2 \qquad \text{soit} \qquad R = \sqrt[N]{\rho}$$

puisque le rapport des éclairements de A_1 et B_1 est ρ^2 (sur la figure 27*c* B_1 a la même intensité que A_4, soit $N=4$). Le facteur de réflexion des miroirs auxiliaires B n'a pas besoin d'être connu avec précision ; par exemple, si $N=10$ et si ρ est connu à 1 o/o près, l'erreur sur R provenant de ρ sera 0,1 o/o.

L'appareil dont le principe vient d'être exposé, a été réalisé de façon à permettre des mesures rapides, en quelques minutes. La source monochromatique, une lampe à vapeur de mercure à haute pression munie d'un filtre, éclaire une fente F de quelques dixièmes de millimètre de large et de 1 mm. de hauteur maximum. Le collimateur et l'objectif de la lunette sont des achromats de distance focale 170 mm. et de 30 mm. de diamètre. Les lames A et B sont montées sur des consoles munies de porte-lames orientables par vis micrométriques. Les vis commandant l'orientation autour d'un axe vertical pour le réglage d'écartement des images A_1A_2... et le défilement de $B_1B_2B_3$... sont actionnées à distance par l'observateur, ce qui permet un réglage très rapide.

Les images parasites, très nombreuses, qui résultent des réflexions sur les surfaces air-verre des lames A et B sont toutes rejetées hors du champ de mesure vers le haut ou vers le bas si on prend soin de rendre horizontale l'arête du prisme de petit angle que constitue chaque lame A et B.

Cet appareil permet des mesures de précision sans la moindre régulation du courant d'alimentation de la source de lumière. On peut mesurer facilement à 1/500 près le facteur de réflexion d'un miroir semi-transparent pour lequel $R=0,94$.

§ 4. Résultats expérimentaux pour des couches : Ag-cryolithe SZn. — Les couches étudiées ont été préparées au moyen de l'évaporateur spécial décrit au début du chapitre III. Leur solidité et leur conservation se sont montrées excellentes pour l'usage interferométrique, comme nous avons pu le constater sur une durée d'une année. La couche de cryolithe protège bien l'argent du sulfure de zinc, qui ne provoque aucune attaque comme on aurait pu le craindre *a priori*.

Facteurs de réflexion obtenus. Conservation de $T/1-R$. — L'expérience a montré qu'une assez grande latitude pouvait être prise dans le choix de l'épaisseur de cryolithe. Par exemple, nous avons obtenu d'excellentes améliorations du facteur de réflexion sur des couches d'Ag de $R_0=0,80$ environ à l'aide de couches de cryolithe d'épaisseurs comprises entre $\lambda/4$ et $\lambda/8$ ($\lambda = 5\,460$ Å). Cette tolérance

est due au fait qu'on se trouve au voisinage d'un maximum très aplati de la courbe $R = f(e)$. Rappelons que nous avons trouvé par le calcul pour $\lambda = 5\,780$ Å une épaisseur optimum de cryolithe $e = \lambda/5{,}25$ pour la couche d'Ag d'épaisseur 29 mμ ($R_0 = 0{,}76$), ce qui correspond tout à fait aux ordres de grandeur des épaisseurs e donnant de bons résultats expérimentaux.

Voici, à titre d'exemple, les résultats concernant une couche multiple : verre-Ag-λ/8 cryolithe-λ/4 SZn-air :

	R	T	R + T	Ꞇ	Finesse	Contr.
Verre-Ag-air.	0,86	0,08	0,94	0,40	21	176
Verre-Ag-λ/8 λ/4 SZn. . .	0,9[illegible]9	0,041	0,98	0,43	51	1 040

Nous avons calculé les valeurs optima de R et T correspondant à la couche expérimentale $R_0 = 0{,}86$:

Verre-Ag-air : $R_0 = 0{,}86$ mesuré.

Verre-Ag-cryolithe : $R_0 = 0{,}835$ calculé graphiquement d'après R_0.

Verre-Ag-λ/5 cryolithe λ/4 SZn : $R = 0{,}95$ calculé.

La couche de cryolithe étant un peu trop mince, le facteur de réflexion maximum n'est pas atteint ; nous avons cependant déjà un excellent miroir semi-transparent avec $A = 0{,}02$ au lieu de $A_0 = 0{,}06$.

La conservation de $T/I - R$ est vérifiée aux erreurs d'expérience près, qui sont très supérieures à l'erreur de 1 o/o commise en prenant pour $T_0/I - R_0$ la valeur relative à la couche verre-Ag-air au lieu de la couche verre-Ag-cryolithe.

§ 5. **Application à l'étalon Fabry-Pérot des couches d'argent améliorées.** — La conservation de $T/I - R$, quand on remplace une couche d'argent par une couche triple Ag-cryolithe-SZn, nous montre que la transparence de l'étalon ne pourra, en aucun cas, dépasser la transparence maximum des couches d'argent. Mais la même transparence étant obtenue pour des facteurs de réflexion plus élevés, la courbe $Ꞇ = f(R)$ relative aux couches d'argent améliorées sera déportée vers la droite, comme l'indique la figure 30.

Nous pourrons utiliser des miroirs dont le facteur de réflexion atteint 0,94 ou 0,95 pour des transparences de l'ordre de 0,3 à 0,5. De telles couches nous permettent d'espérer une excellente résolution et un contraste considérable. Nous verrons, dans la troisième partie, que les défauts des lames de l'étalon limitent alors les possibilités et que des facteurs de réflexion aussi élevés ne sont utiles que pour des surfaces de qualité exceptionnelle.

§ 6. **Application aux filtres interférentiels** (32) (33) (34) (35). — Un filtre interférentiel est un étalon de Fabry-Pérot de très faible épaisseur, quelques longueurs d'onde tout au plus.

Les filtres classiques sont constitués par une couche d'un fluorure transparent (cryolithe-FLi-F_2Mg), d'épaisseur bien uniforme, comprise entre deux couches identiques d'argent ou d'aluminium (fig. 28).

Les irrégularités de surface du verre n'ont pas de répercussion sur la qualité du filtre, puisque la couche de fluorure, qui remplace ici la couche d'air de l'étalon interférentiel épouse les irrégularités et reste d'épaisseur bien constante. Nous pouvons donc tirer parti, sans limitation, des qualités exceptionnelles des couches triples Ag-cryolithe-SZn.

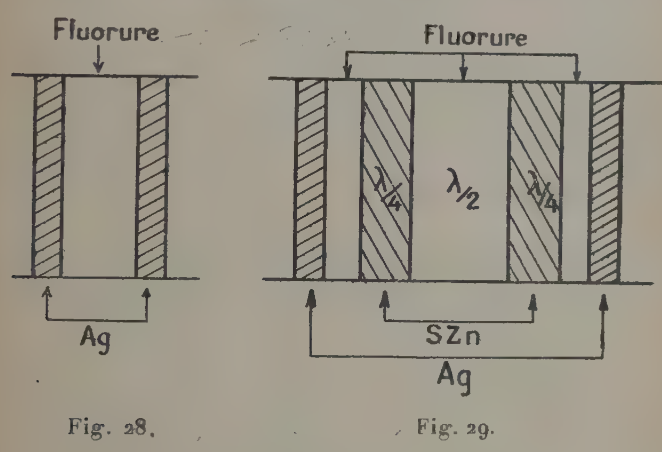


Fig. 28. — Filtre interférentiel classique.

Fig. 29. — Filtre à sélectivité améliorée : remplacement de chaque couche d'argent par une triple couche Ag-cryolithe-SZn.

De même que nous avons remplacé la couche d'argent d'un étalon interférentiel par une couche triple d'argent amélioré, nous pouvons remplacer chaque couche métallique d'un filtre interférentiel par une couche d'Ag amélioré. La constitution du filtre à 7 couches ainsi obtenu est schématisée figure 29.

Voici les caractéristiques d'un des filtres améliorés réalisés dans notre évaporateur :

Longueur d'onde moyenne de la bande passante . .	5 380 Å
Largeur de bande à mi-hauteur	80 Å
Transparence maximum	0,26

On peut facilement calculer, à partir de ces résultats expérimentaux, les caractéristiques des couches métalliques simples du filtre classique fictif équivalent; on trouve : $R = 0{,}955$, $t = 0{,}023$, soit pour chaque couche triple (verre-Ag-cryolithe-SZn-cryolithe), une absorption $A = 0{,}022$. Ces résultats coïncident bien avec ceux déjà obtenus lors de l'étude directe de telles couches triples.

Si nous comparons la largeur de bande de ce filtre amélioré avec celle d'un filtre classique de même transparence (filtre Ag-cryolithe-Ag de transmission 0,25 avec des couches d'argent : $T_0 = 0{,}90$, $R_0 = 0{,}05$), nous constatons que nous avons gagné un facteur deux.

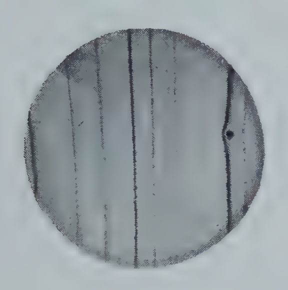
§ 7. Application aux franges localisées. Etude des surfaces. — Les franges localisées entre surfaces semi-argentées ont eté, dès l'origine, utilisées pour l'étude des surfaces et la mesure des très faibles épaisseurs (31) (36) (Méthode de Wiener, 1887). La finesse de ces franges localisées augmente avec le facteur de réflexion des couches semi-transparentes, suivant la même loi que la finesse des anneaux à l'infini de Fabry-Pérot; pour déceler de très petites dénivellations, on a donc intérêt à utiliser des facteurs de réflexion aussi élevés que possible compatibles avec une luminosité suffisante pour permettre l'observation visuelle ou photographique. Tolansky et ses élèves ont récemment développé les applications de telles franges localisées (37 à 41). Ils utilisent des couches d'Ag de réflexion maximum, c'est-à-dire, presque opaques. La transmission est alors 1/1 000 ou même 1/10 000 et la source monochromatique doit être extrêmement brillante, d'où l'emploi d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression donnant des raies spectrales larges. Dans ces conditions, la finesse des franges n'est conservée que pour les très faibles ordres d'interférence $p \leqslant 10$, par exemple, et les surfaces à étudier doivent se trouver presque au contact.

Si nous remplaçons les couches d'argent presque opaques par des couches d'argent améliorées, nous pouvons atteindre un facteur de réflexion supérieur à celui de l'argent massif, tout en conservant une transparence notable de l'ordre de 0,2, c'est-à-dire, que nous pouvons dépasser la finesse des franges de Tolansky ($\mathcal{F}$ de l'ordre de 50) sans avoir besoin d'une source de brillance exceptionnelle.

Une lampe à vapeur de mercure à basse pression donnant des raies fines, nous permettra même d'opérer avec des ordres d'interférence élevés, par exemple, quelques 1/10 mm. d'épaisseur ($p = 4\,000$).

Nous avons utilisé les couches triples Ag-cryolithe-SZn à très haute réflexion : 0,95 à 0,97 pour l'étude des défauts de surface de lames d'étalons interférentiels et nous avons pu déceler ainsi des irrégularités locales inférieures à $\lambda/100$ sans difficulté particulière dans l'observation des franges localisées (voir planche II).

Bien que cette application sorte du domaine que nous nous étions



a) Lames d'étalon 70 mm., couche complexe.
Ag-cryolithe-SZn. Les irrégularités locales sont inférieures à λ/150.



b) Lames de verre, bon poli, mauvaise planéité.
Couche complexe : Ag-cryolithe-SZn R = 0,95.

MASSSON ET Cie, ÉDITEURS

proposé d'étudier, signalons aussi l'intérêt des couches d'Ag amélioré pour les étalons par réflexion et pour les franges localisées observées par réflexion.

Conclusion

Nous avons entrepris la réalisation de miroirs semi-transparents aussi peu absorbants que possible en vue de l'étude des raies faibles et, plus particulièrement, des satellites faibles dans le visible. On

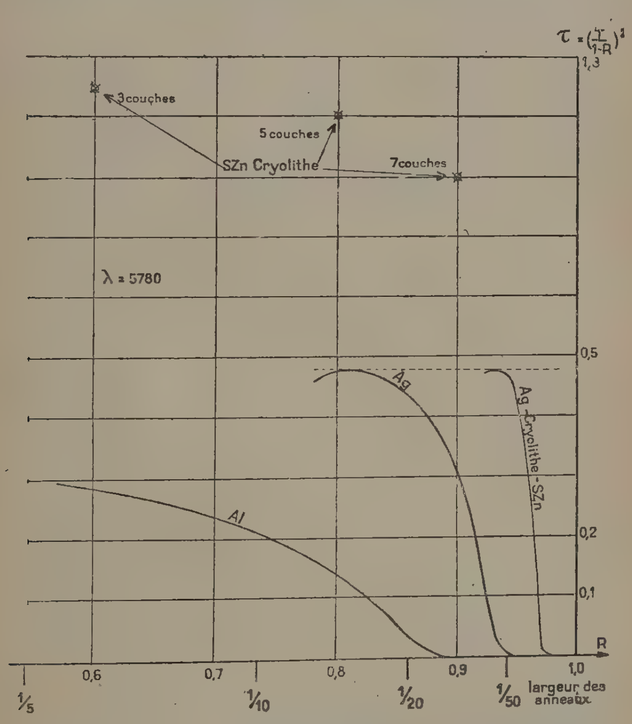


Fig. 30. — Transparence d'un étalon interférentiel en fonction du facteur de réflexion des lames et de la finesse des anneaux pour différents types de couches semi-transparentes.

peut dire que le but proposé a été atteint pour les facteurs de réflexion inférieurs à 0,90 (aux longueurs d'onde supérieures à 4 500 Å) à l'aide des couches multiples du type cryolithe-sulfure de zinc. Cependant, une étude resterait à faire si nous désirions obtenir de tels miroirs à

facteur de réflexion sensiblement constant dans un large domaine de longueurs d'onde dépassant 1 500 Å.

Aux facteurs de réflexion élevés, un progrès important a été accompli par l'emploi des couches Ag-cryolithe-sulfure de zinc, dont l'absorption reste seulement de l'ordre de 2 o/o. La figure 30 résume les performances des nouveaux miroirs semi-transparents préconisés par rapport aux miroirs classiques d'Ag ou d'aluminium.

Enfin, signalons un point essentiel pour l'étude des raies faibles : les améliorations réalisées dans la transparence des étalons interférentiels autorisent l'emploi de plusieurs étalons en série sans perte prohibitive d'énergie, comme c'était le cas pour les couches métalliques classiques.

Enfin, les propriétés exceptionnelles des couches d'argent amélioré nous ont suggéré leur application hors du domaine de l'interférométrie des raies faibles : filtres interférentiels améliorés, étalons interférentiels par réflexion, étude des surfaces au moyen des franges localisées par transmission et par réflexion.

TROISIÈME PARTIE

INTERFÉROMÉTRIE A GRAND CONTRASTE

CHAPITRE PREMIER

§ 1. **Equipement du laboratoire.** — Nous allons donner quelques détails sur les éléments qui nous ont permis de réaliser les différentes expériences décrites dans le cours de cette troisième partie. Nous passerons successivement en revue les sources de la lumière, l'ensemble dispersif, les récepteurs : plaque photographique ou cellule photo-électrique.

1° Sources de lumières. — Pour étudier le contraste maximum accessible à l'aide d'un système dispersif donné, il nous fallait des raies sans « pieds », ou encore, des raies avec satellites faibles et d'intensité parfaitement connue. Nous avons utilisé plusieurs sources suivant les besoins.

a) *Tube à vapeur d'eau.* — Un tube à décharge rempli de vapeur d'eau sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure donne principalement les raies de l'hydrogène. Si nous observons « en travers » le capillaire dans lequel passe la décharge, nous aurons

à côté des raies $H\alpha H\beta$ les raies du deutérium $D\alpha D\beta$ 5 000 fois plus faibles que les raies de l'hydrogène.

Si le tube est vu « en bout », le phénomène d'auto-absorption perturbe ce rapport et les raies du deutérium peuvent apparaître comme des satellites quelques centaines ou même quelques dizaines de fois plus faibles seulement que celles de l'hydrogène (43).

b) *Tube à krypton.* — Sous une pression de l'ordre du millimètre la raie verte (5 570 Å) du krypton ne possède pas de pieds d'intensité supérieure à 1/300 à une distance de 0,1 Å du corps de la raie, même pour un tube vu « en bout » de 20 cm. de longueur à des intensités de courant de l'ordre de 0,5 ampère/cm². Nous avons utilisé cette raie pour étudier expérimentalement la répartition des éclairements dans les anneaux d'étalons d'épaisseur inférieure ou égale à 5 mm. (44).

c) *Tube à mercure.* — Bien que la raie verte (5 460 Å) du mercure soit complexe, les pieds sont extrêmement faibles à quelques dixièmes d'angström du corps de la raie quand elle est émise par un arc à basse pression, comme l'arc « Cooper-Hewitt ». Nous avons déterminé, par voie photographique, une limite supérieure des pieds spectraux de cette raie. Pour cela, nous avons utilisé le spectrographe à prisme liquide de Bellevue équipé du dispositif de M. P. Jacquinot (1) (3) pour éliminer la lumière parasite due à la diffraction dans le sens de la dispersion.

Distance au centre de la raie en angströms	Intensité relative
+ 2	1/5 000
+ 1	1/5 000
+ 0,5	1/1 000
0	1
— 0,5	1/1 000
— 1	1/5 000
— 2	non mesurable

Nous voyons que la raie verte 5 460 Å pourra nous servir à étudier les contrastes jusqu'à 10^4 pourvu que la dispersion des étalons soit suffisamment petite (étalons de faible épaisseur).

2° Monochromateur et étalons. — Le monochromateur, entièrement construit à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, est un appareil autocollimateur à deux prismes, de distance focale 200 cm. et d'ouverture $f/50$.

J'ai pu utiliser plusieurs paires de lames d'étalon de 40 mm. de diamètre et une paire de lames de 70 mm.

Les montures, à cales de silice fondue, sont une modification des montures d'étalon à grande ouverture, décrites par M. Duffieux en 1933 (45) (fig. 31). Les lames d'étalon L_1 et L_2 sont tenues latérale-

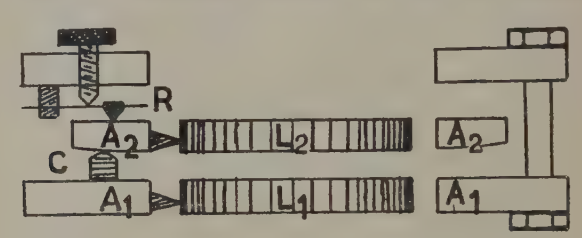


Fig. 31. — Monture d'étalon interférentiel.

ment en trois points dans les anneaux d'acier A_1 et A_2. Les faces en regard de ces anneaux sont travaillées optiquement : la face de A_1 est plane, la face de l'anneau A_2 est une calotte sphérique de 10 m. de rayon de courbure. Ainsi le déplacement radial de la cale de silice C

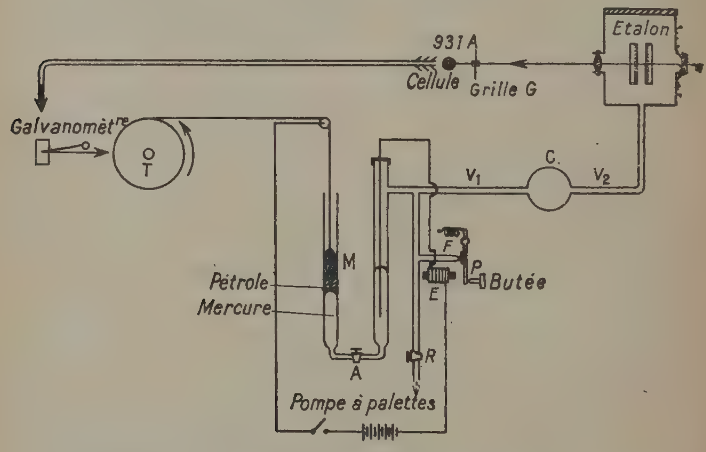


Fig. 31 *bis*. — Schéma du dispositif régulateur de pression.

Diamètre du tube manométrique		12 mm.
Hauteur du tube manométrique		100 cm.
Diamètre du tambour T		80 mm.
Buse de la fuite F, diamètre		1 mm.
Tube V_1 et V_2	diamètre	3 mm.
	longueur totale	250 cm.
Réservoir C		2 l.

permet un réglage grossier du parallélisme avant le réglage fin obtenu de façon classique par pression d'un ressort R. La distance des lames L_1, L_2 peut être réglée, un peu au-dessous de l'épaisseur des cales, de manière que les dilatations des cales et des ensembles anneaux A-lames L se compensent suivant la direction normale aux lames.

Les étalons sont placés dans un cylindre vertical étanche en cuivre de 18 cm. de diamètre. La pression peut être maintenue constante ou, au contraire, peut varier continûment à l'aide d'un dispositif de pompage spécial qui a été décrit en détail dans le *Journal des Recherches de Bellevue* et dont nous reproduisons ci-après le schéma (fig. 31 *bis*) (5).

La pompe à palettes ayant réduit la pression dans l'étalon à quelques millimètres de mercure, le robinet R est fermé. La rotation du tambour enregistreur T soulève le contact mobile M, le courant dans l'électro-aimant E est interrompu, la palette P revient au contact de

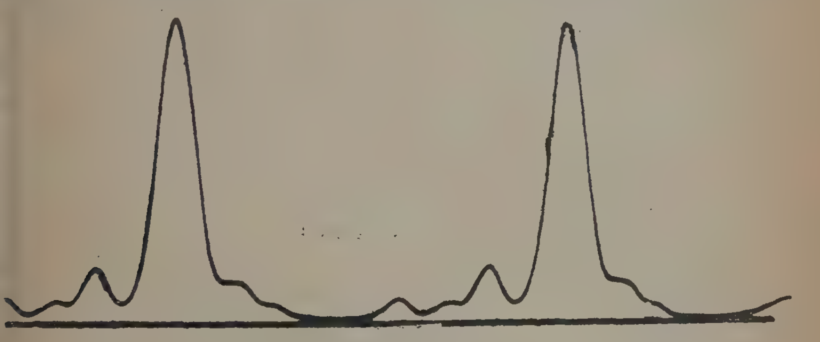


Fig. 31 *ter*. — Enregistrement de la raie verte du mercure à l'aide du dispositif décrit fig. 31 *bis*.

Etalon d'épaisseur 3,5 mm. Cellule 931 A. Durée de l'enregistrement 2 minutes.

sa butée ouvrant la fuite F qui laisse entrer l'air du côté de l'étalon, le mercure revient au contact de M et la fuite F est à nouveau fermée. Ainsi le niveau moyen du mercure reste sensiblement dans le plan horizontal de l'extrémité inférieure de M. Le caoutchouc de liaison entre les deux branches du manomètre est pincé en A afin de provoquer un amortissement des oscillations libres du mercure.

Malgré la discontinuité de la fuite, la variation de pression dans l'enceinte contenant l'étalon reste régulière grâce à l'amortisseur formé par les tubes de petit diamètre V_1 et V_2 et le réservoir C qui agissent de façon comparable à un filtre résistance capacité dans le filtrage d'un courant électrique continu ondulé.

L'enregistrement ne doit pas être trop rapide si on désire que la variation de pression dans l'étalon reste bien proportionnelle à la rotation du tambour. Dans les expériences faites, la vitesse maximum de rotation a été de l'ordre d'un tour pour deux minutes.

3° Récepteurs. — Les études entreprises à Clermont ont été faites uniquement par voie photographique. En 1947, à Bellevue, le laboratoire a été équipé à l'aide de cellules photo-électriques à multiplicateur R. C. A., de types IP21, 931A, IP22, IP28, et nous avons pu effectuer des enregistrements avec des échelles linéaires d'intensité et de longueur d'onde au moyen du système à pression variable déjà signalé.

CHAPITRE II

L'étude de satellites faibles exige l'emploi d'un étalon à grand contraste, c'est-à-dire, de contraste supérieur à 100. Le résultat ne

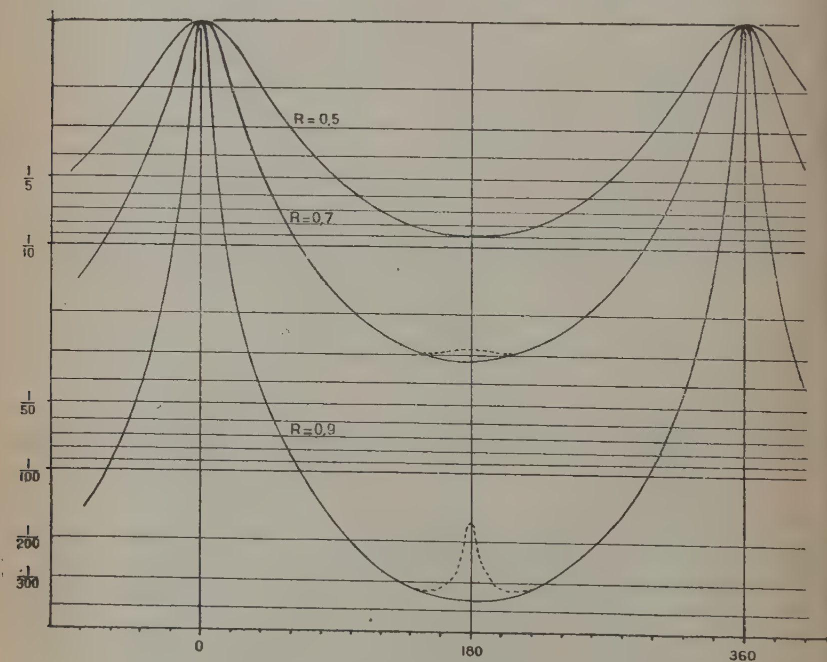


Fig. 32. — Satellite d'intensité relative 1/200.
Etalons de facteurs de réflexion 0,5, 0,7, 0,9.

pourra être obtenu qu'à l'aide de miroirs semi-transparents à facteur de réflexion élevé. La figure 32 donne, en ordonnées logarithmiques, l'aspect théorique pour un satellite d'intensité relative 1/200 situé entre deux anneaux, pour des facteurs de réflexion des lames R = 0,5, 0,7, 0,9.

Remarquons que la mise en évidence d'un satellite faible sur un fond d'intensité donnée sera d'autant plus facile que la finesse de l'anneau sera plus grande.

En fait, l'obtention de grands contrastes à l'aide d'un étalon unique se heurte à un certain nombre de difficultés et les valeurs théoriques ne sont jamais atteintes dans la pratique. Nous allons successivement montrer les obstacles qui se présentent.

§ 1. — L'existence d'un « fond » entre deux anneaux est une conséquence de la loi de décroissance des faisceaux qui interfèrent après

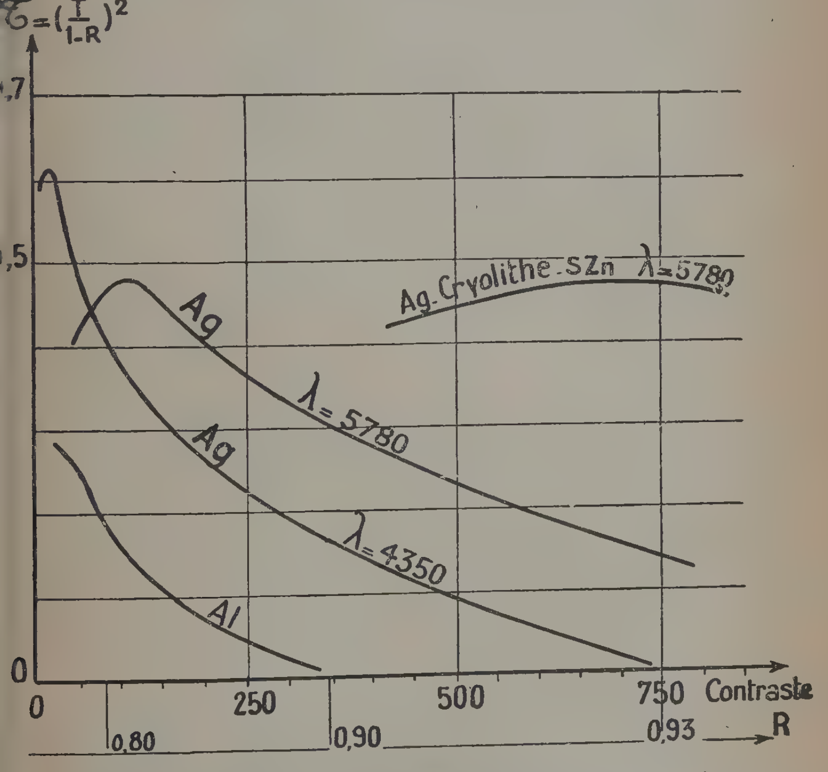


Fig. 33. — Transparence d'un étalon interférentiel en fonction du contraste théorique pour différents types de couches semi-transparentes.

traversée de l'étalon Fabry-Pérot. La série d'Airy donne, pour l'intensité minimum du faisceau résultant :

$$I_m = I_0 \frac{T^2}{(1+R)^2} = I_0 \mathfrak{T} \left(\frac{1-R}{1+R} \right)^2 \quad \text{et} \quad \mathcal{C} = \frac{I_M}{I_m} = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2.$$

On peut théoriquement augmenter le contraste $\mathcal{C}$ autant qu'on le désire en utilisant des miroirs de facteur de réflexion très élevé ; mais expérimentalement, l'étalon n'est utilisable que si la transparence au sommet $\mathfrak{T}$ garde une valeur raisonnable, supérieure à 0,1 par exemple.

C'est là un problème de couches minces à faible absorption. Leur étude dans la deuxième partie de cet exposé nous permet de choisir les couches qui conviennent le mieux ; il suffit de tracer les courbes de transparence $\mathfrak{T}$ en fonction du contraste $\mathcal{C}$ pour les différents types de couches étudiées.

La figure 33 nous montre, par exemple, pour $\lambda = 5780$ Å que l'aluminium ne peut donner de bons résultats et que la couche triple d'argent amélioré par un fluorure et le sulfure de zinc s'impose.

Pour un contraste théorique de l'ordre de 1 000, il faut $R = 0{,}94$. La transparence d'un étalon traité par l'argent amélioré est alors vingt fois celle d'un étalon argenté usuel. De plus, la conservation des miroirs reste bien meilleure.

Ainsi, nous avons pu employer les mêmes couches pendant six mois alors que l'argent nu devenait inutilisable au bout d'un mois. Les paragraphes suivants nous montreront qu'il est inutile d'essayer d'aller plus loin dans cette voie, et que le problème des couches à facteur de réflexion très élevé, avec une faible absorption, peut être considéré comme résolu par l'emploi de ces couches Ag-cryolithe-SZn.

§ 2. Limitation du contraste. Effet d'un diaphragme placé après l'étalon. — Un tel diaphragme limite le nombre de faisceaux émergents pour les rayons incidents très inclinés sur l'axe. Pour calculer facilement l'ordre de grandeur de la diminution du contraste ainsi provoquée, nous supposerons tout d'abord que nous envoyons sur l'étalon un pinceau de faible étendue, comme dans le cas de l'étalon à entrée claire (fig. 34). Si le diaphragme a pour effet de limiter à k faisceaux le flux lumineux émergent, nous écrirons :

$$Ik(\varphi) = I_0 \mid (1 + Re^{j\varphi} + R^2e^{2j\varphi} + \ldots + R^ke^{kj\varphi}) \mid^2$$

$$Ik(\varphi) = I_0 \left| \frac{1 - R^ke^{kj\varphi}}{1 - Re^{j\varphi}} \right|^2 = I_0 \frac{1 + \mu \sin^2 k\varphi/2}{1 + m \sin^2 \varphi/2}$$

avec : $\mu = \dfrac{4R^k}{(1-R^k)^2}$ et $m = \dfrac{4R}{(1-R)^2}$.

On peut considérer la figure d'interférence comme une figure de Fabry-Pérot normale, modulée suivant la relation :

$$Ik(\varphi) = I\infty(\varphi)(1 + \mu \sin^2 k\varphi/2)$$

soit k ondulations parasites par anneau.

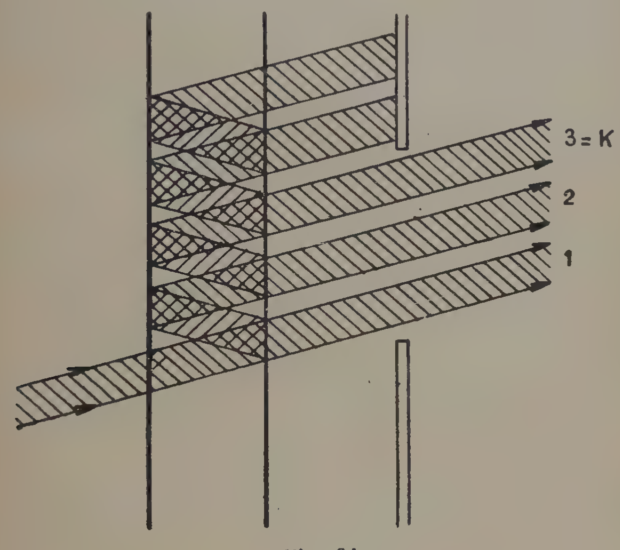


Fig. 34.

En fait, ces franges de faible amplitude sont invisibles pour plusieurs raisons :

a) Sauf dans le cas de l'entrée claire, il n'y a pas suppression pure et simple des faisceaux qui ont subi plus de k réflexions, mais affaiblissement progressif de ces faisceaux de rang élevé.

b) La largeur de la raie spectrale ainsi que les défauts de surface provoquent un « balayage » qui brouille les ondulations parasites et les rend pratiquement invisibles dans les conditions usuelles d'observation (1).

Nous pourrons donc tout simplement écrire que le fond entre deux anneaux est multiplié par la valeur moyenne $(1 + \mu/2)$.

(1) J. Brossel (46) a mis en évidence les raies parasites dues à la limitation du nombre de faisceaux qui interfèrent, dans le cas particulier de franges localisées entre lames semi-argentées, et en se plaçant dans des conditions particulières très différentes au point de vue de la géométrie des faisceaux.

Pour $k=50$:

$R=0,90$	$\mathcal{C}=\ 360$	$\mu=0,02$	$1+\mu/2=1,01$
$R=0,94$	$\mathcal{C}=1\,050$	$\mu=0,18$	$1+\mu/2=1,09$

On voit que le contraste n'est abaissé que de 9 o/o pour un facteur de réflexion aussi élevé que 0,94 lorsque les 50 premiers faisceaux ne sont pas diaphragmés.

On aura fort rarement à se préoccuper de cette limitation en dehors de faisceaux fortement inclinés sur l'axe; mais il se produirait alors des phénomènes bien plus gênants, comme le dédoublement des anneaux, phénomène dû aux changements de phase à la réflexion sur les miroirs semi-transparents suivant la direction de polarisation des faisceaux (47).

§ 3. **Réflexions parasites sur les faces non métallisées des lames d'étalon.** — Quand on étudie des satellites d'intensité relative inférieure à 1/100, il ne peut être question de négliger les images parasites d'intensité 4/100 dues aux réflexions sur les faces non métallisées ou sur la lentille de projection.

Cependant, des précautions élémentaires permettent d'éliminer ces images parasites (48).

a) Si l'étalon est placé avant le spectrogaphe, il suffit de placer dans le plan focal du collimateur qui précède immédiatement l'étalon une fente conjuguée de la fente du spectrographe.

Si les arêtes du prisme de petit angle que constitue chaque lame d'étalon sont parallèles à la fente, on va obtenir deux images latérales sur les lèvres de la fente d'entrée du spectrographe. Aucun flux gênant ne filtrera ainsi dans le spectrographe à prisme.

Si l'étalon est placé derrière un monochromateur, on obtient sur la plaque photographique une seule image principale et deux images latérales distinctes de l'image principale (si l'angle du prisme constitué par la lame d'étalon est suffisant).

Remarquons que l'image parasite donnée par la deuxième lame de l'étalon est la seule réellement gênante, car toute réflexion avant l'étalon ne peut provoquer qu'une modification du champ et non un brouillage des anneaux.

Dans le cas de l'utilisation d'un étalon avec une cellule photo-électrique, l'angle du prisme constitué par la seconde lame doit avoir une valeur beaucoup plus grande que dans le cas photographique; il faut, en effet, rejeter latéralement une figure de diamètre égal au trou central d'exploration. Par contre, l'orientation des arêtes des lames prismatiques n'a aucune importance.

Comme le diamètre angulaire du trou d'exploration est inversement proportionnel à la racine carrée de la résolution théorique de

l'étalon (*Journal de Bellevue* (5)), il faudra prévoir l'angle au sommet de la seconde lame prismatique de l'étalon pour la plus faible résolution envisagée. Par exemple, pour $e = 1$ mm. : $\mathcal{F} = 10$, $\lambda = 0,5\mu$, $R_0 = 40\,000$, le diamètre angulaire du trou d'exploration sera : $\alpha = \frac{2}{\sqrt{R_0}} = \frac{1}{100}$ et l'angle minimum A des faces de la seconde lame vaudra 1/200 radian, soit environ 3 degrés.

b) Les reflets parasites sur la lentille de projection des anneaux peuvent être plus difficiles à éliminer. Il est nécessaire d'étudier chaque cas séparément, suivant la courbure des faces de l'objectif.

§ 4. **Eclairements parasites dus à la diffusion.** — La diffusion sur les surfaces placées derrière l'étalon intervient seule, aussi est-il préférable d'utiliser un arrangement où l'étalon est disposé à la suite du monochromateur. La deuxième lame de l'étalon et l'objectif de projection sont alors seuls à causer une lumière diffusée gênante dont l'intensité dépend du poli des surfaces, de l'homogénéité des verres et de la présence de poussières. Les couches semi-transparentes ainsi que les couches anti-reflets disposées sur l'objectif accroissent la lumière qui serait diffusée par un verre nu, mais son ordre de grandeur est tel que nous n'avons jamais été gênés pour l'étude de contrastes de l'ordre de 1 000.

On pourra, le plus souvent, négliger la lumière diffusée jusqu'à des valeurs du fond entre deux anneaux de l'ordre de 10^{-4}.

§ 5. **Imperfections des surfaces.** — Les différentes causes d'affaiblissement du contraste étudiées jusqu'ici ne semblent pas devoir intervenir si l'on prend les précautions indiquées jusqu'à des contrastes de l'ordre de 1 000. Nous allons voir que les imperfections des surfaces limitent le contraste à des valeurs souvent très inférieures.

Nous avons déjà donné, dans une publication antérieure, les calculs et les résultats numériques qui permettent de déterminer la déformation de la fonction d'appareil connaissant les imperfections des surfaces et, réciproquement (44). Nous allons simplement en rappeler ici l'essentiel.

Pour faciliter l'exposé, nous supposerons une des deux lames parfaite, l'autre est à une distance moyenne e (fig. 35). On peut découper cette surface en éléments parallèles au plan moyen de la lame. Tout se passe comme si on disposait d'une infinité d'interféromètres d'épaisseurs comprises entre les deux limites $e + \Delta_M$ et $e - \Delta_M$, Δ_M étant l'irrégularité maximum. L'ensemble des interféromètres d'épaisseur comprise entre $e + \Delta$ et $e + \Delta + d\Delta$ a une surface $dS = f(\Delta)d\Delta$, f étant la fonction de répartition de la grandeur des

irrégularités sur la forme de laquelle on ne pourra souvent faire que des hypothèses. Nous obtiendrons la répartition réelle $J(\varphi)$ de l'éclairement en faisant la somme des éclairements donnés par chaque

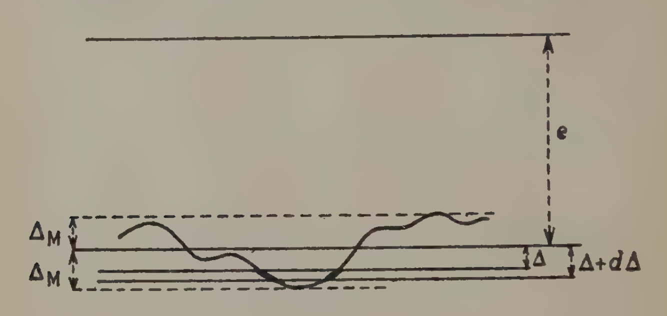


Fig. 35.

interféromètre élémentaire en remarquant que les anneaux de deux appareils d'épaisseurs e et $e + \Delta$ sont décalés de :

$$\delta\varphi = \frac{4\pi\Delta}{\lambda},$$

φ étant le déphasage entre deux rayons émergents successifs. Soit $I(\varphi)$ la fonction d'appareil pour des lames parfaites, l'éclairement en un point d'un anneau est proportionnel à leur surface et à $I(\varphi)$. On a donc ici à faire la somme des éclairements élémentaires $dE = kIdS$:

$$E = kJS = k\int IdS \qquad \text{d'où} \qquad J = \frac{1}{S}\int IdS.$$

En prenant $\delta\varphi$ comme variable, on a :

$$dS = f(\Delta)d\Delta = g(\delta\varphi)d\delta\varphi$$

et l'intégrale cherchée s'écrit :

$$J(\varphi) = \frac{1}{S}\int IdS = \frac{\int I(\delta\varphi - \varphi)g(\delta\varphi)d\delta\varphi}{\int g(\delta\varphi)d\delta\varphi}.$$

Quand il s'agit d'une courbure générale de la surface, la fonction $g(\delta\varphi)$ peut être connue. Par exemple, pour une surface sphérique, l'indicatrice $Y = \frac{dS}{d\Delta}$ a la forme rectangulaire de la figure 36a. Dans le cas d'irrégularités locales, il est plus difficile d'évaluer la forme de l'indicatrice.

On peut cependant la connaître dans le cas d'irrégularités réparties

au hasard, $\frac{dS}{d\Delta}$ est alors une courbe de Gauss (fig. 36*b*). Même dans le cas où on ne peut rien affirmer sur $g(\delta\varphi)$, par le seul fait que l'intervalle $+\delta\varphi_M - \delta\varphi_M$ est petit devant l'interfrange 2π, on peut affirmer que le fond $J(\pi)$ reste peu différent de $I(\pi)$, c'est-à-dire inchangé, alors que le sommet $J(o)$ peut être considérablement abaissé.

En effet, pour la répartition connue :

$$I = \frac{1}{1 + 4h \sin^2 \varphi/2} \qquad \left(h = \frac{R}{(1-R)^2}\right)$$

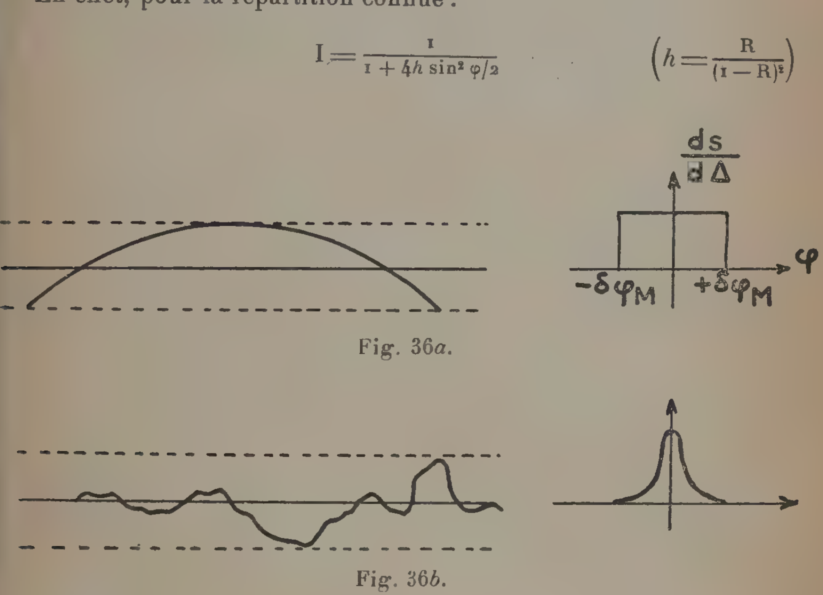


Fig. 36*a*.

Fig. 36*b*.

le fond $I(\pi)$, entre deux anneaux, varie très peu dans l'intervalle $\varphi + \delta\varphi_M$ à $\varphi - \delta\varphi_M$ quel que soit R ; on peut alors supposer I constant dans l'intégrale :

$$J(\pi) = \frac{1}{S}\int I dS \# \frac{I(\pi)}{S}\int dS = I(\pi).$$

Au contraire, la fonction I diminue rapidement quand on s'écarte du sommet $I(o) = 1$ d'un anneau ; on a donc à faire :

$$\frac{\int I g d\delta\varphi}{\int g d\delta\varphi} \qquad \text{avec :} \qquad \int I g d\delta\varphi < \int g d\delta\varphi$$

puisque $I(\varphi)$ devient inférieur à 1 dès qu'on s'écarte du sommet.

On a bien $J(o) < I(o)$ et $J(o)$ est d'autant plus faible que les anneaux sont plus fins, c'est-à-dire R plus élevé.

L'effet des irrégularités se traduit donc par une déformation de la fonction d'appareil caractérisée par une diminution du contraste due *uniquement à l'abaissement du sommet*. Corrélativement, les anneaux sont élargis. L'éclairement du fond reste inaltéré en valeur absolue.

Nous aboutirons exactement au même résultat si nous considérons une radiation incidente non monochromatique, par exemple, une raie élargie par effet de Doppler. Au contraire, un fond continu se superposant aux raies observées, un satellite non résolu entre deux anneaux provoqueront un relèvement du fond. Cet ensemble de résultats est schématisé figure 37.

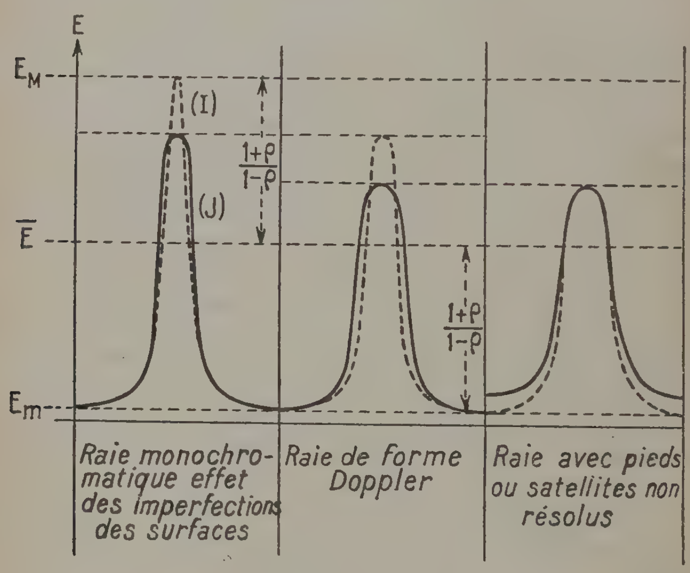


Fig. 37.

La simple mesure du rapport des éclairements du sommet et du fond ne permet pas de distinguer si l'affaiblissement du contraste constaté expérimentalement est dû aux défauts instrumentaux ou bien à une cause spectrale.

Pour savoir si le fond a été relevé en *valeur absolue*, il faut le comparer à un éclairement indépendant de la forme de la raie et des irrégularités. Nous choisirons comme référence l'éclairement moyen $\bar{E}$ (éclairement uniforme qui serait obtenu si les interférences n'avaient pas lieu), qui remplit précisément ces conditions.

Pratiquement, nous ferons la mesure la plus simple, celle de l'éclairement E_0, interféromètre élevé.

$\overline{E}$ s'en déduit aisément :

$$\overline{E} = E_0 \frac{T^2}{1 - R^2},$$

T étant le facteur de transmission des lames semi-transparentes. L'éclairement minimum (fond) E_m est relié simplement à $\overline{E}$:

$$E_m = \overline{E} \frac{1 - R}{1 + R}.$$

Si on trouve expérimentalement pour E_m une valeur nettement supérieure à sa valeur théorique $\frac{1 - R}{1 + R} \overline{E}$, on peut affirmer qu'on se trouve en présence d'une raie possédant des pieds de satellites non résolus, ou d'un fond spectral continu se superposant à la raie observée (fig. 37).

Si nous voulons maintenant obtenir des résultats numériques pour évaluer l'élargissement φ_1/φ_0 d'un anneau ou l'affaiblissement $\frac{J_0}{I_0} = J(0)$ du contraste en fonction de l'irrégularité quadratique moyenne $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$ nous aurons intérêt à utiliser une variable réduite qui permette, à l'aide d'un seul tableau, d'obtenir le résultat quels que soient la longueur d'onde et le facteur de réflexion des lames. La théorie exposée plus haut montre que nous avons intérêt à exprimer les résultats en fonction de :

$$\sqrt{h\overline{\delta\varphi^2}} \qquad \text{avec :} \qquad \overline{\delta\varphi^2} = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \overline{\Delta^2} \qquad \text{et :} \qquad h = \frac{R}{(1 - R)^2}.$$

J(0)	$f(\Delta)$ rectangulaire		$f(\Delta)$ en cloche	
	$\sqrt{h\overline{\delta\varphi^2}}$	φ_1/φ_0	$\sqrt{h\overline{\delta\varphi^2}}$	φ_1/φ_0
1	0	1	0	1
0,9	0,34	1,17	0,37	1,14
0,8	0,54	1,35	0,60	1,30
0,7	0,76	1,63	0,86	1,50
0,6	1,05	2,05	1,19	1,87
0,5	1,36	2,55	1,6	2,4
0,4	1,8	3,3	2,26	3,1

On peut remarquer que les calculs faits permettent, quelle que soit l'hypothèse choisie pour la forme de $f(\Delta)$, d'établir une relation entre l'abaissement du sommet et l'élargissement, en éliminant $h\sqrt{\delta\varphi^2}$. Ainsi on peut, soit évaluer les irrégularités à partir d'un élargisse-

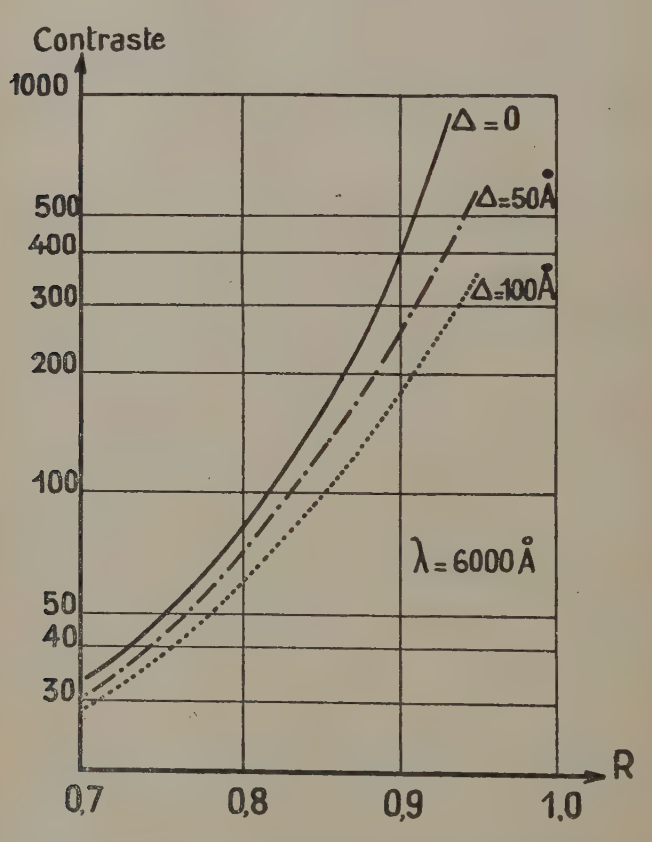


Fig. 38. — Influence des irrégularités des surfaces des lames sur le contraste en fonction du facteur de réflexion.

ment ou d'un affaiblissement du contraste, soit vérifier expérimentalement si la correspondance entre φ_1/φ_0 et J(o) est bien conforme à la théorie (fig. 38 et 39).

Nous avons donné les résultats de telles vérifications dans la publication précitée (44).

§ 6. **Conclusion.** — L'étude des miroirs transparents nous a fait espérer des contrastes de l'ordre de 1 000 dans d'excellentes conditions de finesse et de luminosité à l'aide de couches d'argent améliorées $R=0,94$, $T=0,04$. Les paragraphes précédents nous ont montré que seuls les défauts de surface limitaient alors notablement les performances de l'étalon. Même avec de très bonnes lames, ces défauts divisent facilement par 4 ou 5 le contraste réellement obtenu.

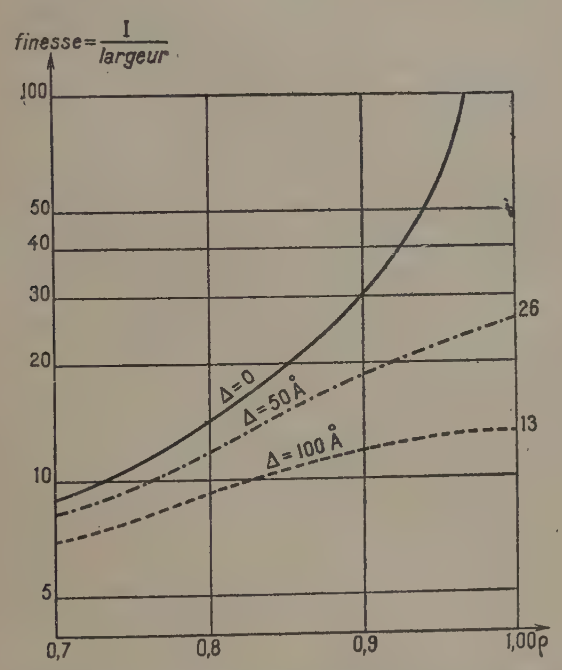


Fig. 39. — Influence des irrégularités des surfaces sur la finesse des anneaux en fonction du facteur de réflexion.

Voici, à titre d'exemple, les résultats pour des lames d'étalon interférentiel de 70 mm. de diamètre et $\lambda = 5\,460$ Å.

Courbure générale de chaque lame (flèche) pour un diamètre utile de 50 mm. : $\lambda/25$; de 20 mm. : $\lambda/50$.

Irrégularités locales : ordre de grandeur : $\lambda/150$.

Ces valeurs ont été déduites de l'observation des franges localisées pour une très faible différence de marche entre les deux lames semi-argentées de l'étalon. Un tel étalon utilisé devant une cellule photo-électrique avec son dispositif d'exploration, donne un contraste réel

de l'ordre de 200 pour $R=0,94$, au lieu du contraste de 1 000 prévu par la théorie élémentaire de l'étalon Fabry-Pérot.

Nous pourrons encore, dans des cas favorables observer un satellite faible d'intensité 1/5 de celle du fond entre deux anneaux, c'est-à-dire d'intensité relative 1/1 000, mais c'est là une limite et pour aller plus loin, il sera nécessaire d'envisager des combinaisons de plusieurs appareils dispersifs.

CHAPITRE III

Combinaisons interférentielles du type soustractif.

§ 1. Considérations théoriques. — Nous désirons rendre nul le fond instrumental entre deux anneaux ; pour cela, imaginons de retrancher à la figure d'interférence un éclairement uniforme de valeur convenable.

Le calcul, effectué en tenant compte des phases relatives des amplitudes à retrancher, montre que le sommet est assez peu affecté et que la répartition générale des éclairements n'est guère modifiée, tandis que le contraste est amélioré. L'amplitude du rayon résultant des interférences entre rayons émergents d'un étalon de Fabry-Pérot, a pour valeur minimum : $\frac{T}{1+R}$. La nouvelle répartition pour la combinaison soustractive sera donc :

$$I_1(\varphi)=\left(\frac{T}{1-Re^{j\varphi}}-\frac{T}{1+R}\right)^2$$

ce qui donne bien :

$$I_1(\pi)=0$$

et un abaissement du sommet :

$$\frac{I_1(0)}{I_0}=\left(\frac{2R}{1+R}\right)^2 \# R \text{ pour } R \geqslant 0,7.$$

La fonction $I_1(\varphi)$ est rapidement calculable à l'aide d'une construction graphique (fig. 40).

Représentons tout d'abord :

$$I(\varphi)=\left(\frac{T}{1-Re^{j\varphi}}\right)^2.$$

$Re^{j\varphi}$ est un cercle de rayon R de centre O.

$1 - Re^{j\varphi}$ est un vecteur tel que $\overrightarrow{PM}$ avec $OP = 1$.

Pour passer à $\frac{1}{1 - Re^{j\varphi}}$, il suffit d'effectuer une inversion. Il est facile de voir sur la figure que le vecteur PN représente :

$$\frac{1 - R^2}{1 - Re}$$

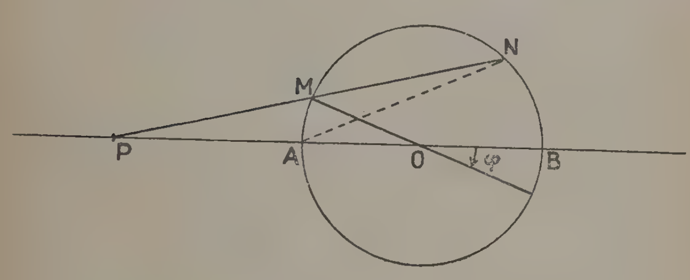


Fig. 40.

puisque : $\overline{PM}$, $\overline{PN} = 1 - R^2$ avec $\widehat{BOL} = -\varphi$.

Pour avoir $I(\varphi) = \left|\frac{T}{1 - Re^{j\varphi}}\right|^2$, il suffit donc de porter $\widehat{BOL} = -\varphi$ et de joindre PM qui coupe le cercle en N. Le carré du module de $\overrightarrow{PN}$ donne à un facteur constant $\left(\frac{T}{1 - R^2}\right)^2$ après la valeur cherchée :

$$I(\varphi) = \left|\frac{T}{1 - R^2}\right|^2 |\overline{PN}|^2.$$

Pour obtenir $I_1(\varphi)$, nous avons à retrancher de $\frac{T}{1 - R^2}\overrightarrow{PN}$ un vecteur de module $\frac{T}{1 + R}$, soit sur la figure, un vecteur $\frac{T}{1 + R}\,\frac{1 - R^2}{T} = 1 - R$, il suffit, pour cela, de changer l'origine P des vecteurs suivant la translation $\overrightarrow{PA} = 1 - R$, ce qui donne le point A sur le cercle comme on pouvait le prévoir.

Le vecteur $\overrightarrow{AN}$ représente alors :

$$\frac{1 - R^2}{T}\left(\frac{T}{1 - Re^{j\varphi}} - \frac{T}{1 + R}\right)$$

d'où : $$I_1(\varphi) = \left| \frac{T}{1 - R^2} \right|^2 | \overrightarrow{AN} |^2.$$

Les variations de $| \overrightarrow{AN} |$, en fonction de φ ont exactement la même allure que celles de $| \overrightarrow{PN} |$ et aucun changement notable de la forme de la fonction $I_1(\varphi)$ ne se produit. En particulier pour $\varphi \# \pi$, c'est-à-dire au voisinage du minimum. La corde AN est très voisine de la tangente en A au cercle et on peut écrire :

$$| \overrightarrow{AN} |^2 = | \overrightarrow{PN} |^2 - | \overrightarrow{PA} |^2 \text{ (fig. 41)}$$
$$I_1(\varphi) = I(\varphi) - \text{constante}$$

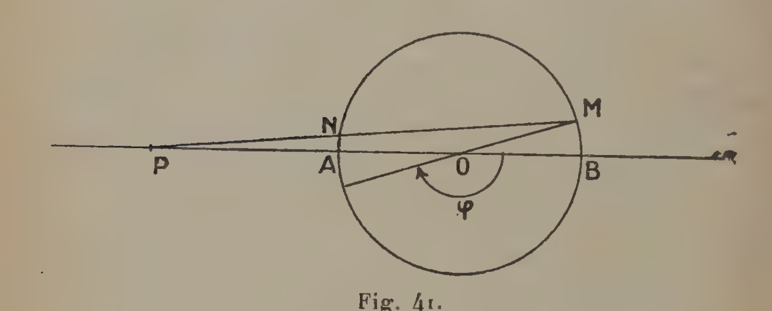


Fig. 41.

ce qui signifie que la courbe $I_1(\varphi)$ peut se déduire, au voisinage du minimum, de $I(\varphi)$ par une simple translation qui amène ce minimum sur l'axe des x.

A titre d'exemple, voici les résultats pour $R = 0{,}70$ les deux fonctions $I_1(0)$ et $I(0)$ étant arbitrairement ramenées à la valeur 100.

φ	0	$\pi/6$	$2\pi/6$	$3\pi/6$	$4\pi/6$	$5\pi/6$	π
$I(\varphi)$	100	34,5	11,8	6,4	4,3	3,4	3,1
$I_1(\varphi)$	100	32	9	3,2	1,1	0,2	0

§ 2. **Réalisation.** — Remarquons d'abord que, superposer à la figure d'interférence un fond continu d'amplitude $\frac{T}{1+R}$ et de phase opposée

à celle de la résultante des rayons qui ont subi les réflexions multiples avec $\varphi = \pi$, c'est tout simplement affaiblir le premier rayon (la phase de la résultante des rayons émergents est la même pour $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$).

a) *Etalon interférentiel à entrée claire.* — La figure 42 indique la disposition des faisceaux et de l'écran destiné à affaiblir seulement

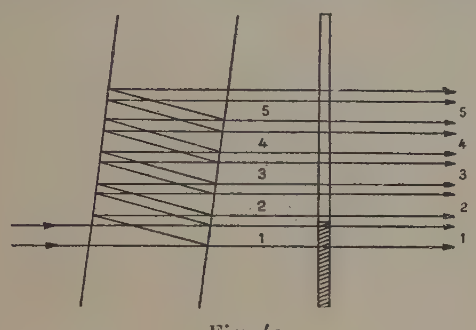


Fig. 42.

le premier faisceau. La difficulté expérimentale est dans la réalisation d'un écran qui affaiblisse le premier faisceau de la valeur désirée $\left(1 - \frac{T}{1+R}\right)^2$ sans perturber la phase relative des faisceaux 1, 2, 3, 4...

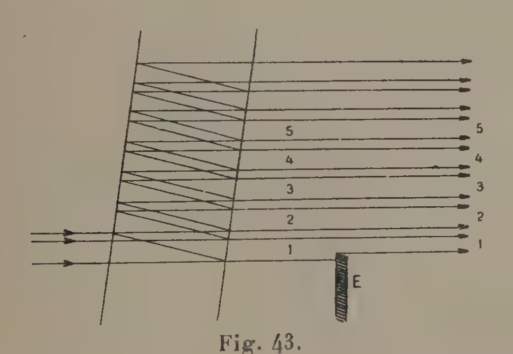


Fig. 43.

Nous avons essayé expérimentalement un dispositif un peu différent (fig. 43). L'écran E opaque affaiblit le premier faisceau émergent par une diminution de son étendue. Le facteur d'affaiblissement provoqué par E dépend de l'incidence (d'autant plus que E est plus éloigné de l'étalon). Nous devrons donc observer une amélioration du contraste sur un des anneaux seulement, celui qui correspond

à l'incidence telle que l'affaiblissement soit celui déjà calculé. Nous avons bien observé visuellement ce phénomène. Si l'écran E est assez éloigné de l'étalon, on constate une périodicité dans l'amélioration du contraste des anneaux observés. L'écran occulte en effet successivement le faisceau 1, puis 2, puis 3, etc.

b) *Etalon interférentiel normal.* — Le premier faisceau n'est plus géométriquement séparé des autres et si on veut réaliser l'augmentation du contraste, par voie soustractive, on est obligé d'utiliser effectivement un faisceau auxiliaire en opposition de phase avec le premier faisceau émergent.

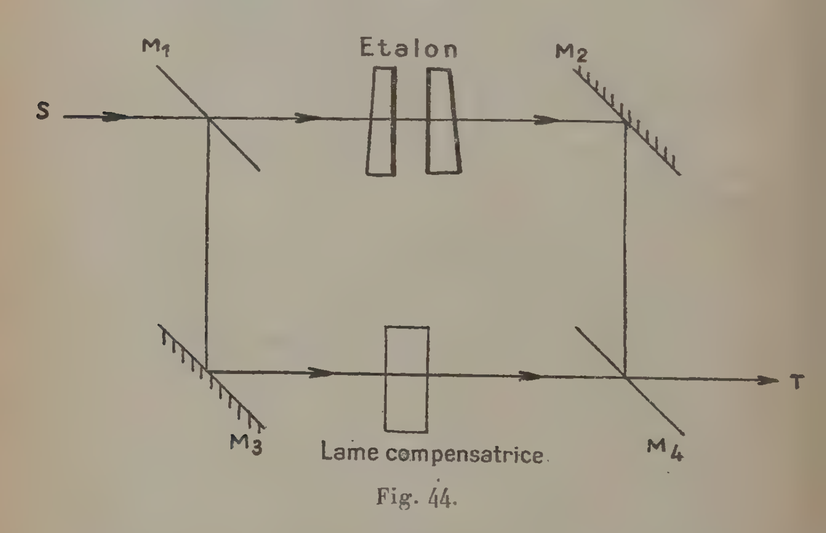


Fig. 44.

La figure 44 schématise un dispositif possible pour réaliser l'effet soustractif cherché. Les difficultés de réalisation sont assez grandes. Nous n'avons tenté aucun essai dans cette voie car les combinaisons d'étalons en série nous ont paru plus simples et plus avantageuses.

CHAPITRE IV

Combinaisons interférentielles du type multiplicatif. Etalons en série sans focalisation.

§ 1. **Généralités.** — Depuis Fabry et Pérot (49) en 1899, d'assez nombreux expérimentateurs ont utilisé plusieurs étalons en série pour accroître le domaine spectral utilisable sans recouvrement des

ordres d'interférences (50) à (56). Les épaisseurs des étalons doivent, dans ce cas, être dans un rapport simple.

Pour résoudre le problème des grands contrastes, il suffira de placer en série des étalons exactement de la même épaisseur.

Si nous négligeons les réflexions entre étalons, nous devons alors obtenir, pour deux appareils, une fonction d'appareil $I_{(2)}(\varphi) = [I(\varphi)]^2$. Le contraste est donc élevé au carré tandis que la résolution est améliorée. Un calcul simple montre que la finesse théorique d'un anneau est augmentée dans le rapport $\frac{1}{\sqrt{\sqrt{2}-1}} = 1{,}55$. La transparence au sommet de l'ensemble devient $\mathcal{T}^2 = \left(\frac{T}{1-R}\right)^4$, il est donc encore plus important ici que pour l'étalon simple, d'utiliser des miroirs semi-transparents à très faible absorption. On peut même dire que les couches classiques d'Ag ou d'Al interdisent pratiquement l'emploi des étalons en série pour l'étude des raies faibles. Au contraire, les couches multiples, sulfure de zinc-fluorure constituent une excellente solution et permettent des transparences dépassant 0,5 pour des contrastes élevés ; par exemple : $R = 0{,}80$, $T = 0{,}19$, $\mathcal{T}^2 = 0{,}8$, $\mathcal{C}^2 = 6\,400$.

Dans ces conditions, il sera inutile, dans la pratique, de recourir à des systèmes interférentiels comportant plus de deux étalons en série.

Nous allons étudier les différentes combinaisons comportant deux étalons en série. Nous distinguerons les combinaisons à focalisation (dans lesquelles le système d'anneaux donné par un étalon dans le plan focal de l'objectif de projection est repris par un second collimateur, suivi d'un second étalon avec son objectif de projection) et les combinaisons non focalisées où les étalons sont simplement disposés en série sans aucun système optique entre deux appareils interférentiels successifs.

Parmi les combinaisons sans focalisation, l'étude du système à trois couches semi-transparentes, qui résulte de la contraction de deux étalons, a pris une importance telle, qu'il a paru préférable de lui consacrer un chapitre spécial.

§ 2. **Double étalon, série sans focalisation.** — Supposons des étalons identiques et parallèles placés, l'un derrière l'autre, à quelques centimètres de distance. Les couches semi-transparentes sont supposées non absorbantes (fig. 45). La radiation utilisée ne peut être considérée comme monochromatique pour l'étalon $M_1M_2 - N_1N_2$ involontairement réalisé puisque la distance des deux étalons est grande devant l'épaisseur de l'un d'eux et on doit, par suite, ajouter les intensités et non les amplitudes des faisceaux qui ont subi les réflexions multiples parasites.

Si les quatre miroirs M_1M_2, N_1N_2 sont identiques, le facteur de

réflexion de M_1M_2 pour l'incidence correspondant au sommet est nul et l'ensemble garde bien la transparence :

$$\mathcal{T}^2 = \left(\frac{T}{1-R}\right)^4 = 1.$$

Pour le fond, au contraire, la transmission de chaque étalon est $\left(\frac{T}{1+R}\right)^2$ et le facteur de réflexion des miroirs fictifs M′ et N′, de même réflexion que M_1M_2, N_1N_2 pour l'incidence correspondante est

$$\rho = 1 - \left(\frac{T}{1+R}\right)^2.$$

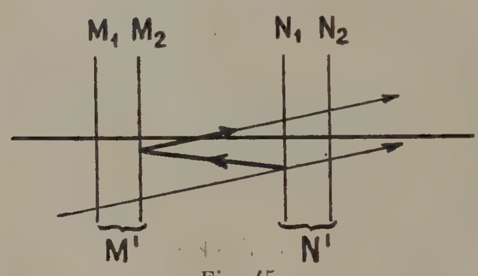


Fig. 45.

Le fond, entre deux anneaux donnés par la combinaison d'étalons, est alors :

$$\left(\frac{T}{1+R}\right)^4 \frac{1}{1-\rho^2}$$

en tenant compte de l'énergie récupérée par les réflexions multiples entre M_1M_2, N_1N_2.

Evaluons ce fond réel, en fonction de celui que donne un étalon seul :

$$I_m = \left(\frac{T}{1+R}\right)^2$$

$$\frac{I_m^2}{1-\rho^2} = \frac{I_m^2}{1-(1-I_m^2)} = \frac{I_m^2}{-I_m^2+2I_m} \# \frac{I_m}{2}.$$

Au lieu d'obtenir le contraste d'un étalon, élevé au carré, nous avons seulement le double du contraste d'un étalon simple.

Par exemple, pour :

$R = 0{,}70$ $T = 0{,}30$ $\mathcal{C} = 32$ $\mathcal{C}^2 = 1\,000$ $2\mathcal{C} = 64.$

Le cas théorique traité ci-dessus n'est jamais réalisé, tout au moins pour des étalons, mais il peut se présenter pour des filtres interférentiels placés à quelques millimètres, l'un derrière l'autre.

Dans le cas des étalons, il suffit d'espacer, d'une vingtaine de centi-

mètres par exemple, M_1M_2 et N_1N_2 pour que la plus grande partie du faisceau divergent qui subit les réflexions multiples parasites tombe hors de la surface utile du second étalon.

De plus, les lames semi-transparentes sont souvent absorbantes et les réflexions de 4 o/o sur les faces non argentées des lames de verre de l'étalon donnent des faisceaux déportés qui n'interviennent pas avec une géométrie convenable du système optique. Le facteur de réflexion ρ en est notablement diminué. Les deux réflexions « air-verre » nous permettent de prendre, pour ρ une valeur inférieure à $1-(2\times 0{,}04)=0{,}92$ soit : $\frac{1}{1-\rho^2} \# 6$.

Pratiquement, à l'aide de lames d'étalon qui n'ont subi aucun traitement anti-reflet, le contraste théorique pour deux étalons en série, sans interréaction, sera donc, au plus, divisé par un facteur de l'ordre de 5 à 6. Bien que plus optimiste que le résultat précédent :

$$\left(\text{Contraste de l'ensemble} = \frac{\text{contraste d'un seul étalon}}{2}\right),$$

ce résultat montre que le relèvement du fond entre deux anneaux, à la suite des réflexions parasites $M_1M_2 - N_1N_2$, ne peut être négligé. Pour l'éviter, on peut incliner un étalon par rapport à l'autre, de façon à ce que les faisceaux dus aux réflexions parasites donnent des images hors du champ.

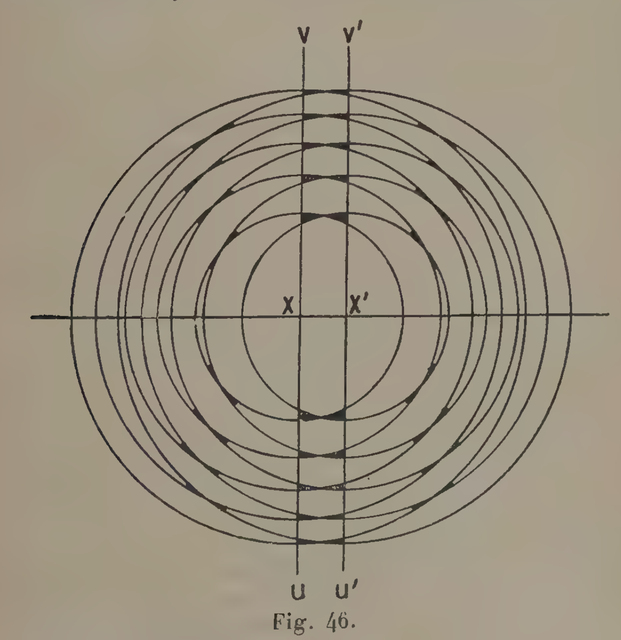


Fig. 46.

La figure 46 schématise l'allure de la figure d'interférence complexe ainsi obtenue. L'aspect des anneaux limités par le contour de l'image géométrique de la fente d'un monochromateur *uv*, *u'v'* n'est guère changé, sauf au voisinage immédiat du centre, c'est-à-dire, pour le premier et le second anneau.

Dans le cas de la figure 46, nous devrons avoir : les arêtes des prismes de petit angle formant les galets, verticales et parallèles à la fente du monochromateur ; l'axe de rotation des étalons, l'un par rapport à l'autre, vertical. Un tel arrangement expérimental a déjà été préconisé et utilisé par Kuhn à Oxford (1).

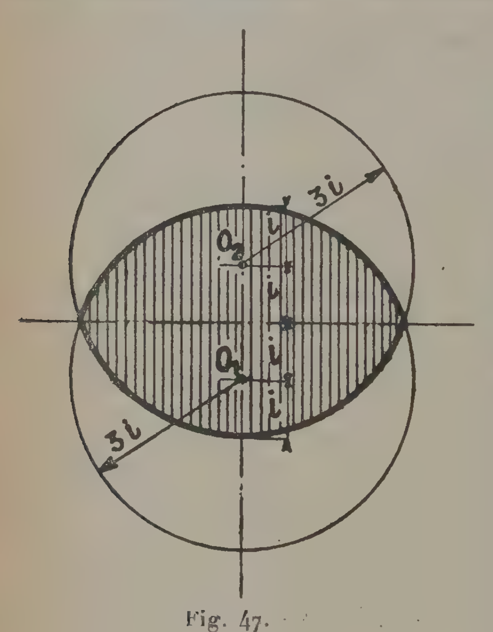


Fig. 47.

Dans le cas de la cellule avec trou d'exploration central, nous devrons également incliner les étalons de telle façon que les taches centrales relatives à chacun d'eux chevauchent amplement, tout en donnant des images parasites, hors du champ. Pour cela, on déterminera d'abord le diamètre du trou central relatif à un étalon, suivant le pouvoir de résolution désiré (5).

Soit α le diamètre angulaire correspondant. Nous devrons incliner chaque étalon d'un angle $i = \pm \alpha/6$ sur le rayon moyen correspondant au centre du champ et remplacer le trou central par une ouverture ayant la forme indiquée figure 47 et dont la surface est 0,6 fois l'aire du trou d'exploration normal circulaire ; nous voyons que la luminosité est divisée par 1,7. On élimine ainsi les réflexions parasites qui accroissent le fond, sans perdre de résolution.

L'ajustement des épaisseurs et la variation concomitante des épaisseurs optiques des étalons pour effectuer l'exploration présente quelques difficultés de réalisation pratique.

Si les épaisseurs « *ne* » sont supérieures à 1 mm., on peut effec-

(1) Non publié.

tuer le balayage au moyen de la variation de pression, les deux étalons se trouvant dans la même boîte à pression variable.

L'ajustement initial de l'égalité des épaisseurs à $k\lambda/2$ près, doit être réalisé par un procédé différent de la variation de pression, soit mécaniquement, soit par magnétostriction, avec une monture spécialement étudiée [1].

§ 3. **Double étalon, série sans focalisation, équivalent à un triple étalon.** — Si nous rapprochons les deux étalons identiques M_1M_2, N_1N_2 jusqu'à ce que M_2N_1 constitue un étalon équivalent à M_1M_2 et N_1N_2, nous devons considérer les interférences des rayons ayant subi les réflexions multiples entre M_1M_2 et N_1N_2. Tout se passe comme si nous avions trois étalons identiques en série, la seconde face du premier confondue avec la première face du second, et la seconde face du second, confondue avec la première face du troisième (fig. 48).

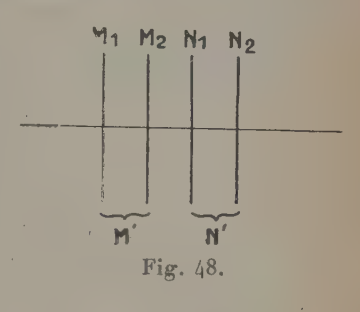


Fig. 48.

La transmission d'un tel système est maximum, pour le sommet d'un anneau, lorsque les miroirs semi-transparents M_1 et N_2 d'une part, M_2 et N_1 d'autre part, sont identiques. En effet, les miroirs fictifs M′ et N′ qui remplacent M_1M_2 et N_1N_2 ont alors le même facteur de réflexion, ce qui est la condition de transparence maximum d'un étalon simple.

a) *Lames sans absorption.* — Considérons, en particulier, le cas M_1, M_2, N_1, N_2 identiques. La transparence pour le sommet d'un anneau reste $\mathcal{T} = 1$, r' minimum $= 0$. Pour le fond :

$$I_m = \left(\frac{T}{1+R}\right)^4 \left(\frac{1}{1+r'^2_{max}}\right)$$

puisque r'_{max} est voisin de 1, soit $I_m \# \frac{1}{4}\left(\frac{T}{1+R}\right)^4$.

Le gain de contraste ne peut donc dépasser 4 par rapport au carré du contraste d'un étalon unique.

b) *Lames semi-transparentes absorbantes.* — La transmission au sommet d'un anneau s'écrit :

$$\mathcal{C} = \left(\frac{T}{1-R}\right)^4 \left(\frac{1}{1-r'^2_{min}}\right)^2$$

avec $r'_{min} > 0$.

(1) Ch. Dufour, non publié.

On a maintenant :

$$\frac{I_m}{I_M} = \left(\frac{1 - R}{1 + R}\right)^4 \left(\frac{1 - r'^2_{min}}{1 + r'^2_{max}}\right)^2.$$

Comme r'_{max} est toujours voisin de 1 et r'_{min} petit :

$$\frac{I_M}{I_m} \# \mathcal{C}^2 \frac{4}{(1 - r'^2_{min})^2}.$$

Le résultat est très peu différent de celui que nous avons établi pour les lames non absorbantes.

Par exemple, $R = 0{,}81$ et $A = 0{,}05$, $r'_{min} = 0{,}055$ et $(1 - r'^2_{min})^2 = 0{,}88$. Soit un gain de 13 o/o seulement sur le cas des lames sans absorption.

Nous n'avons pas cherché à réaliser un tel système interférentiel ; le gain de 4 sur le contraste qu'on peut espérer étant trop faible pour légitimer les difficultés expérimentales supplémentaires.

CHAPITRE V

Double étalon contracté (série, sans focalisation).

Nous allons étudier les propriétés du système qu'on obtiendrait en rapprochant deux étalons, jusqu'à confusion de la seconde lame semi-transparente du premier étalon avec la première face semi-transparente du second (fig. 49*a*).

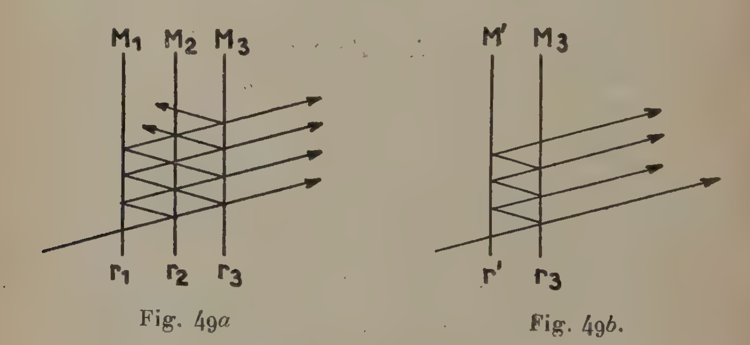


Fig. 49*a* Fig. 49*b*.

La théorie est extrêmement complexe dans le cas d'une lame médiane métallique absorbante. Il convient alors, dans chaque cas particulier, d'opérer par construction graphique, comme il a été proposé pour les calculs de lames minces par P. Cotton (23).

Nous nous bornerons à indiquer ici les résultats généraux et à faire le calcul complet dans le seul cas où la lame médiane n'est pas absorbante.

§ 1. Condition de luminosité maximum pour des couches semi-transparentes sans absorption. — Nous appellerons r_1, r_2, r_3 et t_1, t_2, t_3 les amplitudes des rayons réfléchis et transmis quand un rayon d'amplitude unité tombe sur M_1, M_2 ou M_3. Les facteurs de réflexion et de transmission seront :

$$R_1 = r_1^2 \qquad R_2 = r_2^2 \qquad R_3 = r_3^2$$
$$T_1 = t_1^2 \qquad T_2 = t_2^2 \qquad T_3 = t_3^2.$$

La luminosité maximum correspond à $\mathfrak{T} = 1$ pour un tel système à couches non absorbantes, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, mais elle n'est obtenue que si r_1, r_2 et r_3 ont des valeurs convenablement choisies et que nous allons déterminer.

Les deux étalons ont la même épaisseur optique, par hypothèse et par suite, l'incidence correspondant au sommet d'un anneau pour l'un, sera aussi l'incidence de transmission maximum pour l'autre. Nous allons écrire pour cette incidence que le facteur de réflexion de l'ensemble des trois lames est nul. L'ensemble M_1M_2 est équivalent à un miroir unique M' dont le facteur de réflexion, variable avec l'incidence, a pour valeur minimum (incidence pour le sommet d'un anneau par transmission) :

$$\sqrt{R'} = r' = \frac{r_2 - r_1}{1 - r_1 r_2} \text{ (fig. 49}b\text{)}$$

(voir théorie des couches minces, IIe partie, chap. III).

L'étalon fictif $M'M_3$ est équivalent à un miroir de réflexion nulle et de transmission maximum $\mathfrak{T} = 1$ pour : $\frac{r_3 - r'}{1 - r_3 r'} = 0$, c'est-à-dire : $r_3 = r'$ d'où la condition :

$$r_3 = \frac{r_2 - r_1}{1 - r_1 r_2}$$

soit sous une forme plus symétrique :

$$r_1 r_2 r_3 = r_1 - r_2 + r_3 \quad \text{ou encore} \quad r_2 = \frac{r_1 + r_3}{1 + r_1 r_3}.$$

Sous cette dernière forme, on voit que R_2 doit être obligatoirement beaucoup plus élevé que R_1 et R_3.

On pourrait d'ailleurs arriver au même résultat de façon plus intuitive, en considérant le système $M_1M_2M_3$ comme la limite de deux étalons $M_1M'_1$ et M'_3M_3 qu'on rapproche jusqu'à confusion de

M'_1 et M'_3. Le miroir M_2 équivalent à M'_1 et M'_3 de facteurs de réflexion $R_1 = r_1^2$ et $R_3 = r_3^2$ a bien pour facteur de réflexion :

$$R_2 = r_2^2 = \left(\frac{r_1 + r_3}{1 + r_1 r_3} \right)^2$$

si nous considérons les interférences dues aux réflexions multiples quand M'_1 et M'_3 sont à une distance optique donnant la réflexion optimum.

§ 2. **Condition de contraste maximum.** — On pourrait établir l'expression du contraste en fonction de $r_1 r_2 r_3$ en tenant compte de la relation entre ces trois variables et discuter la formule obtenue, mais il suffit de considérer la symétrie du système pour voir que la valeur du contraste à r_2 constant est extremum pour $r_1 = r_3$. Il suffit alors de faire $r_1 = 0$ donc $r_3 = r_2$ et de comparer à la valeur obtenue pour $r_1 = r_3$ pour s'assurer que le contraste $\frac{I_M}{I_m}$ passe alors par un maximum que nous pouvons d'ailleurs calculer directement.

a) *Calcul de* I_M. — Les rayons transmis par le premier étalon sont en phase et ont pour amplitude :

$$\frac{t_1 t_2}{1 - r_1 r_2}.$$

Ils sont réfléchis par le second étalon équivalent à l'étalon $M'M_3$ avec $r' = r_3 = r_1$. L'expression de l'intensité transmise sera donc de la forme :

$$I_M = \left[\frac{t_1^2 t_2}{(1 - r_1 r_2)(1 - r_1^2)} \right]^2 = 1.$$

b) *Calcul de* I_m. — Les rayons transmis par le premier étalon, en opposition de phase, ont pour amplitude :

$$\frac{t_1 t_2}{1 + r_1 r_2}.$$

Ils pénètrent alors dans le second étalon équivalent à $M'M_3$:

$$r' = \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}$$

d'où :

$$I_m = \left[\frac{t_1^2 t_2}{(1 + r_1 r_2)\left(1 + r_1 \dfrac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}\right)} \right].$$

En tenant compte de la relation : $r_2 = \frac{2r_1}{1 + r_1^2}$, le rapport $\frac{I_M}{I_m}$ se simplifie en :

$$\frac{I_M}{I_m} = \text{contraste} = \left(\frac{1 + 2r_1 r_2 + r_1^2}{1 - 2r_1 r_2 + r_1^2} \right)^2.$$

Voici quelques valeurs calculées :

$r_1 = r_3$	R_1	r_2	R_2	$\mathcal{C} = \frac{I_M}{I_m}$
0,7	0,49	0,9[illegible]9	0,88	250
0,8	0,64	0,975	0,95	1 600
0,9	0,81	0,995	0,99	

Il est intéressant de comparer au contraste obtenu celui d'étalons simples en série, comme suit :

Les expressions de I_M et I_m donnent, sans simplifications :

$$\frac{I_M}{I_m} = \left[\frac{(1 + r_1 r_2)\left(1 + r_1 \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}\right)}{(1 - r_1 r_2)(1 - r_1^2)}\right]^2$$

$$\frac{I_M}{I_m} = \left(\frac{1 + r_1 r_2}{1 - r_1 r_2}\right)^2 \left(\frac{1 + r_1^2}{1 - r_1^2}\right)^2 \left(\frac{1 + r_1 \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}}{1 + r_1^2}\right)^2$$

$\frac{I_M}{I_m} \# (\text{contraste } M_1M_2)(\text{contraste } M_1M_1)$ car l'expression numérique de

$$\left(\frac{1 + r_1 \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}}{1 + r_1^2}\right)^2$$

est toujours voisine de 1.

Le contraste obtenu par un étalon triple contracté est donc très voisin du contraste qui correspond à deux étalons en série (sans interréaction) de facteurs de réflexion respectifs $\sqrt{R_1 R_2}$ et R_1.

§ 3. **Forme de la fonction d'appareil** $I(\varphi)$. — On peut reprendre le calcul effectué pour I maximum et I minimum, en tenant compte du déphasage φ entre les rayons successifs. L'amplitude des rayons transmis par le premier étalon est de la forme :

$$\frac{t_1 t_2}{1 - r_1 r_2 e^{j\varphi}}$$

le facteur de réflexion de M' dépend de φ et s'écrit :

$$\frac{r_1 e^{j\varphi} - r_3}{1 - r_1 r_2 e^{j\varphi}}$$

on peut alors calculer l'intensité des rayons transmis par l'ensemble des trois couches $M_1M_2M_3$ et on tombe sur des expressions tout à fait identiques à celles calculées par F. Abelès (42) pour des couches minces non absorbantes, avec la seule différence que les valeurs de r_1, r_2, r_3 peuvent ici être considérées comme rigoureusement constantes puisque la variation de longueur d'onde entre deux ou trois anneaux successifs est négligeable. Par contre, l'incidence ne reste pas rigoureusement normale, mais cela ne joue pratiquement pas jusqu'à une incidence de quelques degrés.

$$I(\varphi) = \frac{(1 - r_1^2)^2(1 - r_2^2)}{1 + 4r_1^2r_2^2 + r_1^4 - 2r_1^2(4 \cos \varphi - \cos 2\varphi)}$$

pour l'appareil symétrique de luminosité maximum. Sans transformer l'expression entièrement, en fonction de r_1, on voit que le coefficient de cos 2φ est quatre fois plus faible que celui de cos φ. Par suite, la dérivée du dénominateur : $4 \sin \varphi + 2 \sin 2\varphi = 4 \sin \varphi (1 + \cos \varphi)$ ne s'annule que pour $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$. La fonction $I(\varphi)$ conserve donc, qualitativement, la forme classique de l'étalon simple et *on n'observe*, c'est là le point important, *aucun maximum secondaire* dû à l'étalon d'épaisseur double M_1M_3, ce qui n'était nullement évident *a priori*.

La finesse des raies obtenues à l'aide d'un étalon contracté est plus grande que pour un double étalon série de même contraste, comme on peut le constater en traçant les courbes théoriques de répartition des éclairements. Exemple : Etalon contracté de facteurs de réflexion : 0,64, 0,95, 0,64. Contraste 1 600, finesse 20 (déterminée graphiquement).

Double étalon série : facteurs de réflexion : 0,73, contraste 1 600, finesse 15,5.

§ 4. **Cas des couches semi-transparentes absorbantes.** — Remarquons, tout d'abord, que l'absorption d'énergie par M_1 et M_3 ne perturbe pas la répartition des éclairements dans la figure d'interférence. Il y a simplement un affaiblissement uniforme de l'ensemble des anneaux. Par suite, nous considérerons simplement le rôle de l'absorption de la couche médiane M_2.

On peut remplacer, comme précédemment, l'étalon M_1M_2 par un miroir fictif M′ dont le facteur de réflexion et le changement de phase à la réflexion varient avec φ. Le problème est ici plus compliqué parce que les caractéristiques de M′ ne peuvent pas se déterminer aisément par voie analytique.

Le calcul de M′ est exactement le calcul d'un étalon par réflexion — mais dans l'établissement classique des propriétés d'un tel étalon, on néglige le changement de phase différent de π qui se produit à la réflexion sur M_2 lorsque la couche M_2 est absorbante.

Nous avons voulu déterminer dans quelle mesure cette approximation restait légitime dans nos conditions particulières d'utilisation. Pour cela, nous avons élaboré une méthode graphique de calcul des caractéristiques exactes d'un étalon par réflexion (57).

Les résultats obtenus pour des miroirs semi-transparents à facteur de réflexion élevé et à faible absorption autorisent les calculs suivants (quelle que soit la nature de la couche M_2, métallique simple ou multiple contenant des matériaux absorbants quelconques).

a) *Calcul de la valeur optimum de* R_2. — Si nous appelons A_2 l'absorption de cette couche, avec $R_2 = 1 - T_2 - A_2$, la relation entre r_1 et r_2 devient :

$$r_2 = \frac{r_1(2 - A_2)}{1 + r_1^2},$$

en effet, on a pour M′ équivalent à l'étalon par réflexion M_1M_2 :

$$r' = \frac{r_2 - r_1(1 - A_2)}{1 - r_1 r_2}$$

et comme r' doit être égal à r_1 :

$$r_1^2 r_2 = r_1(2 - A_2) - r_2 \qquad \text{d'où } r_2.$$

Quand A_2 est assez faible pour qu'on puisse négliger A_2^2 devant A_2, la valeur de r_2 peut s'exprimer plus simplement :

$$r_2^2 = \left(\frac{2r_1}{1 + r_1^2}\right)^2 \left(1 - \frac{A_2}{2}\right)^2 \# \left(\frac{2r_1}{1 + r_1^2}\right)^2 (1 - A_2)$$

et comme $\frac{2r_1^2}{1 + r_1^2}$ est voisin de 1 dès que r_1 est supérieur à 0,8, on pourra écrire :

$$1 - T_2 = R_2 + A_2 = \left(\frac{2r_1}{1 + r_1^2}\right)^2.$$

L'expression de $(1 - T_2)$ est restée la même que pour les couches non absorbantes (voir § 1).

Prenons un exemple :

$$R_1 = 0{,}725 \qquad 1 - T_2 = 0{,}975,$$

la couche M_2 pourra être constituée par une couche triple d'argent-cryolithe-SZn : $R_2 = 0{,}95$ et $A_2 = 0{,}025$.

Une construction graphique rigoureuse pour une telle couche montre que l'erreur de phase faite en prenant π comme changement de phase à la réflexion sur M_2 ne dépasse pas quelques degrés et que le calcul de r' maximum et r' minimum que nous avons effectué reste valable à 1/1 000 près.

b) Bien que ce déphasage faible n'altère pas les valeurs du contraste

ou de la luminosité quand on le néglige, il introduit une dissymétrie dans la répartition des intensités $I(\varphi)$.

A titre d'exemple, nous donnons, figure 50, la courbe $r'^2 = f(\varphi)$ pour $R_2 = 0,95$, $A_2 = 0,025$ et $R_1 = 0,725$.

Nous avons également indiqué sur la courbe les ordres de grandeur des écarts de phase $(\Delta\psi)$. Nous constatons que, sauf au voisinage immédiat du sommet des anneaux où la dissymétrie se manifeste, on

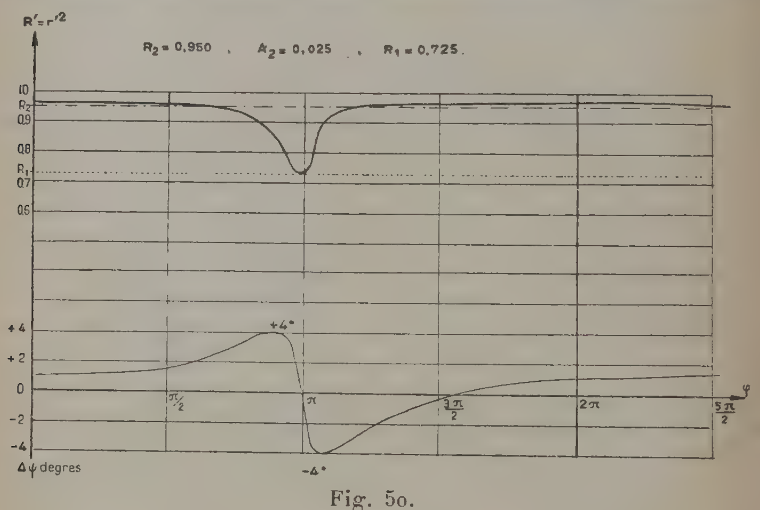


Fig. 50.

peut considérer M′ comme un miroir ordinaire de facteur de réflexion légèrement plus élevé que M_2 ; sur les 3/4 du champ, entre deux anneaux consécutifs, la variation phase de M′ ne dépasse pas deux degrés. Aucune complication et, en particulier, aucun maximum secondaire n'est à craindre au voisinage de $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ou $\varphi = 3\pi/2$.

Nous pouvons vraiment considérer le deuxième étalon M_2M_3 comme un étalon ordinaire dans ce domaine.

§ 5. Comparaison d'étalons contractés avec couches absorbantes et non absorbantes. — L'expression du contraste pour une couche médiane absorbante est :

$$\mathcal{C} = \frac{(1 + r_1r_2)^2}{(1 - r_1r_2)^2}\left(\frac{1 + r_1\dfrac{r_2 + r_1(1 - A_2)}{1 + r_1r_2}}{\left(1 - r_1^2\right)^2}\right)^2$$

$$\mathcal{C} = \left(\frac{1 + r_1r_2}{1 - r_1r_2}\right)^2\left(\frac{1 + r_1^2}{1 - r_1^2}\right)^2\left(\frac{1 + r_1\dfrac{r_2 + r_1(1 - A_2)}{1 + r_1r_2}}{1 + r_1^2}\right)^2.$$

Comme pour l'étalon contracté à couche médiane non absorbante, le contraste reste très voisin du produit : (contraste étalon M_1M_2), (contraste étalon M_1M_1) mais la valeur du facteur de réflexion de M_2 n'est plus liée à R_1 par la même relation.

Dans l'étalon contracté à couches non absorbantes satisfaisant à la relation $r_2 = \frac{2r_1}{1+r_1^2}$, la transparence maximum était égale à l'unité ; il n'en est plus de même si M_1 et M_2 sont absorbants. Nous avons :

$$\mathcal{T} = \frac{T_1^2}{(1-R_1)^2} \frac{T_2}{(1-r_1r_2)}.$$

Il est important de se demander si l'appareil contracté est plus intéressant que deux étalons en série pour un même contraste. Pour cela, nous allons donner deux exemples numériques :

Exemple 1 :

$R_1 = 0,725$ — Couche multiple peu absorbante

$R_2 = 0,95$ $A_2 = 0,025$ — Ag amélioré

$$\frac{T_2}{(1-r_1r_2)^2} = 0,85 \left(\frac{T_1}{1-R_1}\right)^2 = 0,9$$

soit $\mathcal{T}$ de l'ordre de 0,75, c'est-à-dire du même ordre de grandeur de transparence que pour deux étalons séparés en série $R = 0,78$ qui donnent le même contraste :

$$\mathcal{C} = 5\,000.$$

Exemple 2. — Miroirs semi-transparents en aluminium :

$R_1 = 0,80$ $T_1 = 0,08$ $R_2 = 0,89$ $T_2 = 0,01$

$\left(\frac{T_1}{1-R_1}\right)^2 = 0,16$ $\frac{T_2}{(1-r_1r_2)^2} = 0,42$ $\mathcal{T} = 0,067 \# \frac{1}{15}$.

L'étalon double non contracté qui donne le même contraste $\mathcal{C} = 12\,000$ aurait un facteur de réflexion $R = 0,825$ avec $T = 0,055$, soit :

$$\mathcal{T} = \left(\frac{T}{1-R}\right)^4 = 0,01 = \frac{1}{100}.$$

La supériorité dans la transparence pour l'étalon contracté n'est donc appréciable que lorsqu'on ne peut se passer de matériaux absorbants, par exemple, dans le proche ultra-violet ou SZn devient absorbant et Ag peu réfléchissant.

§ 6. **Réalisation.** — On peut envisager la réalisation de trois lames semi-transparentes, au moyen soit de deux lames de verre à faces parallèles, soit d'une lame de verre suivie d'une lame d'air.

Le premier procédé a été signalé par Gehrke et Laü (54). Les lames

de verres, pas forcément identiques, étaient destinées à réaliser un « Multiplex interferenzspektroskop ».

Bien que les grands contrastes ne soient pas le but proposé, Gehrke et Laü signalent qu'on ne voit aucun fond quand on empile plusieurs lames de même épaisseur, argentées d'un seul côté : « Les minima deviennent si sombres que la combinaison avec une troisième lame évite l'apparition de maxima secondaires perturbateurs ». Ce qui montre que, très probablement, les conditions de luminosité maximum n'étaient pas remplies.

La réalisation d'un système interférentiel à lame de verre, suivie d'une lame d'air est beaucoup plus facile.

Il suffit que l'étalon M_2M_3 (lame d'air) ait une épaisseur voisine de son épaisseur théorique à quelques centièmes près, pourvu que l'écart soit un nombre entier de $\lambda/2$. Cet ajustement fin se fait facilement en réglant la pression de l'air entre M_2M_3 (si l'épaisseur de M_2M_3 n'est pas convenable, on observe un véritable phénomène de « battements » entre deux systèmes d'anneaux concentriques, le maximum de luminosité ayant lieu pour des anneaux au voisinage de la coïncidence).

Nous avons effectué des essais à l'aide d'une lame de verre à faces parallèles de 40 mm. de diamètre et de 4 mm. d'épaisseur suivie de la lame d'air et d'une lame prismatique d'étalon de 1 cm. d'épaisseur.

Le réglage du parallélisme de la lame d'air s'effectue commodément si on a eu soin de ménager une couronne périphérique, non argentée, sur la première face, M_2 et M_3 étant semi-réfléchissants sur toute leur surface.

Conclusion. — *Inconvénients.* — Le système manque de souplesse. Il faut autant de lames de verre à faces parallèles que de résolutions désirées.

Il n'y a pas de possibilité d'exploration commode des anneaux pour l'emploi en conjugaison avec une cellule.

Avantages. — La transmission $\mathcal{T}$ peut être supérieure à celle de deux étalons série de mêmes performances, mais seulement pour des miroirs semi-transparents absorbants.

Le système peut se monter immédiatement à la place d'un étalon simple sans la moindre modification du système optique ni même de la monture de l'étalon.

Si la lumière incidente tombe sur l'étalon à lame d'air, les « ghosts » dus à la réflexion sur la face non métallisée de la seconde lame de l'étalon sont supprimés, puisque la seconde lame constitue justement la seconde partie de l'étalon contracté [1].

[1] La théorie de l'étalon double contracté à trois lames semi-transparentes peut être appliquée aux filtres interférentiels à cinq couches, par exemple, Ag-F_2Mg-Ag-F_2Mg-Ag, en vue de réaliser des filtres à très grande densité optique loin de la bande de transmission.

CHAPITRE VI

Systèmes multiplicatifs avec focalisation.

§ 1. Etalon double série avec focalisation (2 étalons). — Si nous plaçons, l'un derrière l'autre, deux étalons de Fabry-Pérot identiques complets (avec leur système optique : collimateur et objectif) (fig. 51) nous obtenons, dans le plan focal du second appareil, une figure

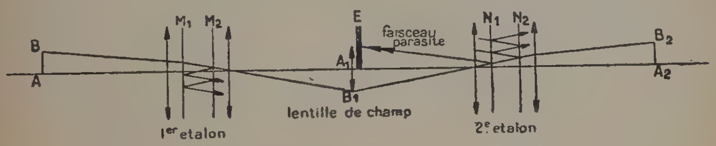


Fig. 51. — Système formé par deux étalons en série avec focalisation intermédiaire.

d'interférence où la loi de répartition des éclairements est celle d'un étalon élevée au carré.

Tout se passe comme si nous avions pris pour objet du second étalon, une source à brillance variable suivant la loi de répartition des éclairements des anneaux dans le plan focal du premier étalon.

Mais nous avons, cette fois-ci, la possibilité d'occulter entièrement le faisceau qui subit les réflexions parasites entre M_1M_2 et N_1N_2. Il suffit, pour cela, de placer un écran E sur la moitié du champ dans le plan focal du premier étalon M_1M_2. En général, le champ est limité par la fente du spectrographe qui est conjuguée de E et cet écran peut aussi occulter les images parasites qui proviennent des réflexions sur les faces non métallisées des lames du premier étalon (fig. 52). Finalement, on peut ajuster le second étalon exactement parallèle au premier sans aucune perturbation dans les anneaux définitifs. On observe simplement les « ghosts » habituels des faces non métallisées du second étalon, mais on peut toujours donner aux lames une orientation telle, qu'ils se forment hors du champ utile.

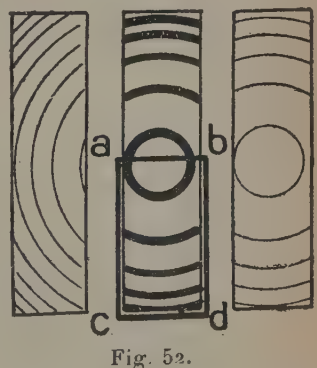


Fig. 52.

La lentille de champ disposée dans le plan des anneaux intermédiaires en E n'est pas absolument indispensable, surtout lorsque le champ ne comprend qu'un ou deux anneaux.

Si on désire explorer la figure d'interférence au moyen d'une cellule photo-électrique, on peut utiliser le système de deux étalons parallèles et se limiter à la moitié du champ avec une ouverture d'exploration en forme de demi-lune.

On peut encore reprendre le système préconisé pour les étalons en série sans focalisation : légère inclinaison des étalons et trou d'exploration de la forme déjà indiquée (fig. 47).

Ces considérations montrent bien que les systèmes interférentiels avec focalisation ne présentent pas d'avantages très notables sur les systèmes de deux étalons en série sans focalisation, alors que la complication du dispositif expérimental est assez considérable, puisqu'il faut utiliser deux systèmes optiques distincts, plus une lentille de champ.

§ 2. Etalon double série avec focalisation, type aller-retour (Un seul étalon traversé deux fois). — On peut utiliser le principe de l'étalon double série avec focalisation des anneaux à l'aide d'un seul appareil interférentiel traversé deux fois.

Considérons (fig. 53) un étalon M_1M_2 placé entre son collimateur et son objectif. Il n'est pas possible de placer en YY′, plan focal de l'objectif, un simple miroir plan. En effet, l'image en XX′ (plan focal objet pour la première traversée de l'étalon) qui correspond à la deuxième traversée, coïnciderait avec les anneaux par réflexion sur l'étalon. Ces derniers masqueraient entièrement le phénomène à étudier.

Dans le cas le plus fréquent, où le champ est restreint à des fragments d'anneaux limités par le contour de l'image d'une fente, il est cependant possible de séparer l'image définitive des différentes images parasites dans le plan d'observation.

Plaçons à cet effet, dans le plan YY′ l'arête d'un prisme en toit dont la face hypoténuse est parallèle au plan des lames de l'étalon. Si cette arête fait un angle différent de o ou $\pi/2$, avec la direction de la fente qui limite le champ (verticale sur la figure), l'ensemble de la figure d'interférence $A'_1B'_1$, donnée normalement par l'étalon dans le plan focal de l'objectif après la première traversée, subit une rotation qui l'amène en A_2B_2. C'est cette dernière figure qui va servir d'objet pour la seconde traversée, d'où l'image définitive $A'_2B'_2$ dans le plan X′X. Cette image définitivé ne coïncide plus avec l'image gênante qui correspond aux anneaux par réflexion.

En pratique, il est commode d'incliner l'arête du prisme en toît de

5 degrés sur la verticale, de façon à obtenir la disposition de la figure 53 avec $A'_2B'_2$ perpendiculaire à AB.

Cette figure montre aussi quelle doit être la disposition de l'écran

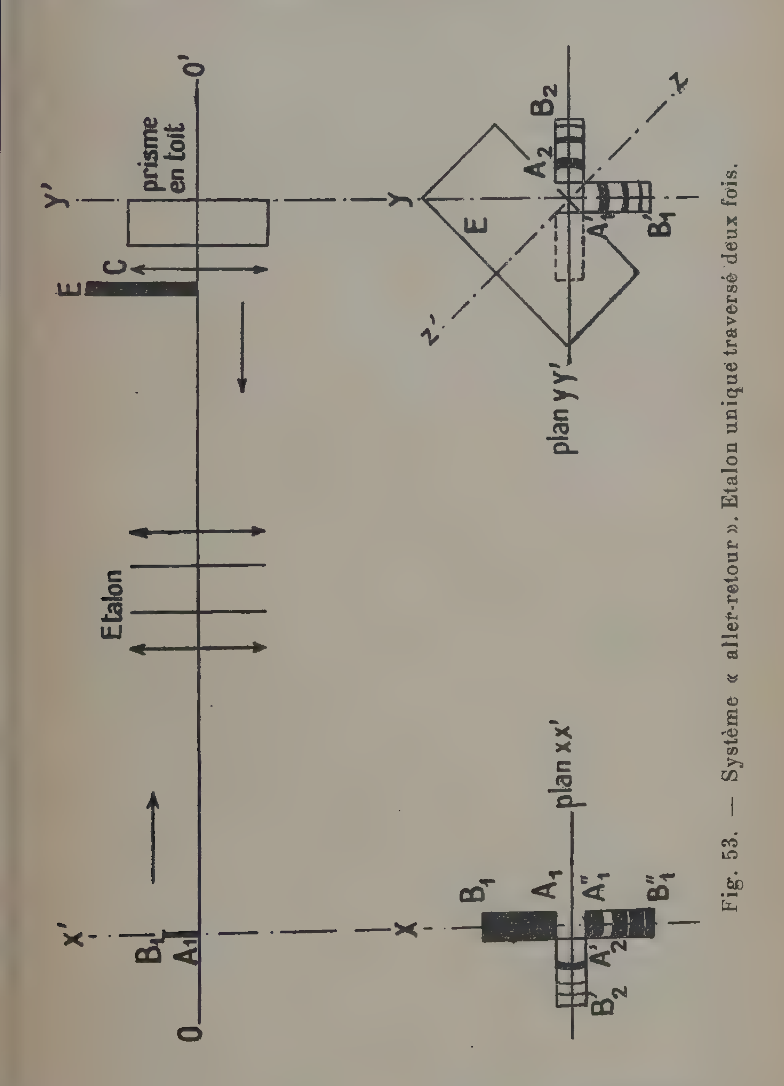


Fig. 53. — Système « aller-retour ». Etalon unique traversé deux fois.

destiné à arrêter les rayons qui correspondent aux réflexions parasites.

Pour le réglage, on a intérêt à enlever cet écran. On voit alors un

certain nombre d'images parasites qu'on amène en coïncidence avec l'image principale par orientation de l'étalon.

Les « ghosts » dus aux réflexions sur les faces non métallisées de l'étalon ne sont pas gênants si les arêtes des prismes de petit angle constitués par les lames sont inclinées à 45 degrés, par rapport à la verticale.

Pour étudier la figure d'interférence finale, nous avons procédé par photométrie photographique. Nous avons ainsi trouvé, pour un étalon R = 0,85 (raie verte 5 460 du mercure), que nous étions limités par les reflets sur le premier objectif et non par le fond instrumental de l'étalon traversé deux fois. Le contraste observé, malgré les couches anti-reflets sur les objectifs n'a guère dépassé 1 000 au lieu des 10 000 espérés.

Le système aller-retour présente donc de l'intérêt pour les satellites d'intensités relatives comprises entre 1/1 000 et 1/5 000 environ, domaine déjà inaccessible à un étalon simple. Il ne peut concurrencer le système de deux étalons en série dès que des contrastes de 10^4 deviennent nécessaires.

CONCLUSION

Nous nous étions proposé, au début de ce travail, de rechercher des satellites faibles par la voie de la spectroscopie interférentielle.

Les difficultés expérimentales rencontrées nous ont amené à donner à l'étude méthodologique et instrumentale une importance plus grande que nous ne le pensions initialement. Ainsi, l'exposé qui précède, se limite strictement aux méthodes, sans recherche proprement dite de raies faibles inconnues.

Ce travail, théorique et expérimental, autorise cependant les conclusions suivantes :

— L'étalon interférentiel de Fabry-Pérot est l'appareil dispersif qui convient le mieux pour la recherche des satellites faibles.

— Il est exceptionnel de pouvoir atteindre un contraste réel de 1 000 à l'aide d'un étalon simple.

— Les combinaisons d'étalons interférentiels permettent de dépasser, dans certains cas, des contrastes de 10 000.

— La luminosité de telles combinaisons reste acceptable si on substitue, aux miroirs semi-transparents classiques d'argent ou d'aluminium, des couches complexes du type SZn-cryolithe-SZn ou Ag-cryolithe-SZn.

Pour réaliser les expériences qui nous ont permis de tirer ces conclusions, nous avons dû construire l'appareillage suivant :

à Clermont-Ferrand { Tubes à décharge,
Monochromateur de distance focale 200 cm,
Dispositifs interférentiels.

à Bellevue { Evaporateur spécial pour la réalisation de couches semi-transparentes complexes avec repérage optique de l'épaisseur de chaque couche, pendant l'évaporation même.
Appareil de mesure des facteurs de transmission, réflexion, absorption, sous incidence normale.
Appareil de mesure des facteurs de réflexion très élevés.
Système d'exploration des anneaux avec cellule photo-électrique à multiplicateur d'électrons, par variation de pression entre les lames de l'étalon.

D'autre part, l'étude du problème des satellites faibles nous a conduit à traiter un certain nombre de problèmes annexes et parfois imprévus qui débordent le sujet que nous nous étions proposé initialement. Nous avons inclus, dans ce travail, les résultats qui présentent un intérêt d'ordre assez général :

— Considérations sur la luminosité des appareils interférentiels et rôle de la diffraction (Ire partie).

— Conservation de $\frac{T}{1-R}$ pour des couches complexes quelconques qui possèdent une seule couche absorbante (IIe partie) (III).

— Perfectionnements à la détection des défauts de surface (IIe partie) (III).

— Perfectionnements aux filtres interférentiels (IIe partie) (III).

En conclusion, nous pouvons dire que le but proposé :

« Mise au point de systèmes interférentiels pour la détection de satellites faibles », a été atteint jusqu'à des contrastes de l'ordre de 10^4.

De plus, certaines des études faites, ainsi que des techniques élaborées, se sont révélées d'une portée plus générale et peuvent être utilisés dans les travaux d'interférométrie usuelle.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Jacquinot et M. Dode. — *Journal de Physique*, 1941, 133.
(2) P. Jacquinot. — *Comptes Rendus*, 1941, **212**, 537.
(3) P. Jacquinot et A. Couder. — *Journal de Physique*, 1939, **10**, 1105.

(4) P. Jacquinot. — *Comptes Rendus*, 1939, **208**, 1896.
(5) P. Jacquinot et Ch. Dufour. — *Journal des Recherches du C. N. R.S. Bellevue*, 1948, nº 6, 1-13.
(6) Ch. Dufour. — *Revue d'Optique*, 1945, **24**, 11.
(7) M. Duffieux — *Revue d'Optique*, janvier 1939, 1-19.
(8) M. Duffieux. — *Bull. Soc. Scient. de Bretagne*, 1935, 12.
(9) H. Kopfermann. — *Kern momente*, 80.
(10) Goos. — *Z. f. Physik*, 1936, **100**, 95.
(11) S. Tolansky. — *Proc. Phys. Soc.*, 1946, 654.
(12) S. Tolansky. — *Physica*, déc. 1946, 649.
(13) J. Strong. — *Procedure in experimental Physics.*
(14) M. Perrot. — *Thèse*, 1943.
(15) P. King et L. B. Lockhart. — *J. O. S. A.*, sept. 1946, 513.
(16) Pfund. — *J. O. S. A.*, 1934, **24**, 99.
(17) P. Jacquinot. — *Revue d'Optique*, 1942, **21**, 15.
(18) Tanner et Lockhart. — *J. O. S. A.*, déc. 1946, 701.
(19) Ch. Dufour. — *Le Vide*, juil.-sept. 1948, **3**-9.
(20) R. L. Mooney. — *J. O. S. A.*, 1945, **35**, 574.
(21) D. Caballero. — *J. O. S. A.*, 1947, **37**, 176.
(22) F. Abelès. — *Revue d'Optique*, 1949 ; **28**, 11-31.
(23) P. Cotton. — *Annales de Physique*, mars-avril 1947, 209.
(24) Vasicek. — *J. O. S. A.*, août 1947, 623.
(25) Cartwright et Turner. — *Phys. Rev.*, 1935, **55**, 595.
(26) M. Banning. — *J. O. S. A.*, sept. 1947, **37**, 688.
(27) J. Terrien. — *Revue d'Optique*, 1944, **23**, 105.
(28) M. Banning. — *J. O. S. A.*, oct. 1947, 792.
(29) F. Abelès. — *Comptes Rendus*, 1947, **224**, 733.
(30) A. F. Turner. — *J. O. S. A*, déc. 1946, **36**, 710.
(31) P. Rouard. — *Thèse*, 1936.
(32) J. P. Leurgans. — *J. O. S. A.*, juin 1947, 521.
(33) A. F. Turner. — *J. O. S. A.*, déc. 1947, 982.
(34) Hadley et Dennisson. — *J. O. S. A.*, juin 1947, **37**, 451.
(35) Hadley et Dennisson. — *J. O. S. A.*, juin 1948, **38**, 483
(36) O. Wiener. — *Wied. Ann.*, 1887, **31**, 233.
(37) S. Tolansky. — *Journal of Scient. Inst.*, sept. 1945, **22**, 9.
(38) J. Brossel. — *Nature*, mai 1946, **157**, 623.
(39) J. Brossel. — *Proc. of the Phys. Soc.*, 1946, **58**, 654.
(40) S. Tolansky. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, **184**, 51.
(41) Donaldson et Khamshavi. — *Nature*, fév. 1947, **159**, 228.
(42) F. Abelès. — *Comptes Rendus*, 27 novembre 1946, **22**.
(43) Ch. Dufour et P. Jacquinot. — *Cahiers de Physique*, oct. 1944, **24**, 1-13.
(44) Ch. Dufour et P. Picca. — *Revue d'Optique*, 1945, **24**, 1934.
(45) M. Duffieux. — *Revue d'Optique*, **12**, 1933, 265.
(46) J. Brossel. — *Proc. of the Phys. Soc.*, 1947, **19**, 224.
(47) S. Tolansky. — *Phil. Mag.*, 1944, **35**, 179-187.
(48) S. Tolansky. — *Phil. Mag.*, 1944, **35**, 229-241.
(49) Pérot et Fabry. — *Ann. de Chimie Phys.*, 1899, **16**, 289.
(50) Lau. — *Zeit. f. Phys.*, 1930, **63**, 313.
(51) Lau. — *Zeit. f. Instkde*, 1929, **49**, 60.
(52) Houston. — *Phys. Review*, 1927, **29**, 478.

(53) PAULS. — *Phys. Zeits.*, 1932, **33**, 405.
(54) GEHRKE et LAU. — *Phys. Zeits.*, 1930, **31**, 973.
(55) RAMSAY et PAULS. — *J. O. S. A.*, 1942, **32**, 78.
(56) BURGER et VAN CITTERT. — *Physica* 1935, [2], **2**, 88.
(57) Ch. DUFOUR. — A publier par le *Journal de Physique*, Colloques de Marseille, avril 1949.

ÉTUDES SUR LES RAIES INTERDITES ET SUR LE CHAMP INTERIONIQUE DANS LES TUBES A DÉCHARGES

Par M. Jean BROCHARD

Ancien élève de l'E. N. S., Agrégé de Physique,
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

SOMMAIRE. — Ce travail fait suite à la mise en évidence, par P. Jacquinot, de raies interdites faibles dans le spectre de l'hélium et à l'étude de ces raies interdites, particulièrement de leur effet Zeeman, dans le cas de décharges en haute fréquence.

1° L'étude de ces raies faibles, généralement voisines de raies intenses a été rendue possible grâce à l'emploi du spectrographe à prisme liquide de A. Couder.

Les méthodes employées pour la photométrie photographique, et surtout photoélectrique, sont étudiées pour permettre la comparaison de sources différentes, et la comparaison des intensités émises par un tube vu en bout et en travers.

La faible intensité des raies étudiées, et le caractère « forcé » de la plupart d'entre elles, rend nécessaire l'emploi de sources intenses et auto-absorbantes. Un tube de 2 m. de long, de 7 mm. de diamètre, donnant un spectre très pur grâce à un refroidissement énergique de toutes ses parties, y compris les électrodes, permet les études en l'absence de champ magnétique. Il fonctionne en courant continu (intensité de 0,01 à 2 ampères, tension aux bornes : 2 500 à 4 000 volts). Le montage optique permet plusieurs types de visées. Un autre tube de 7 mm. de diamètre, pouvant supporter 1,5 ampère en courant continu, permet les études d'effet Zeeman avec décharge parallèle au champ magnétique ; il est logé dans les noyaux polaires du grand électro-aimant. Pour les études d'effet Zeeman, des tubes alimentés en haute fréquence ont en outre été utilisés. Tous ces tubes sont en silice fondue et refroidis à l'eau.

Le champ magnétique est en général produit par le grand Electro-Aimant de Bellevue, mais, pour une mesure d'effet Zeeman longitudinal, une bobine spéciale a été utilisée.

2° La plupart des raies interdites de l'hélium sont forcées par le champ interionique. Des considérations simples montrent que, sous certaines conditions, il y a proportionnalité entre la densité de particules chargées et le rapport de l'intensité d'une raie interdite à celle de la raie permise voisine. Les coefficients de proportionnalité sont calculés pour les transitions $4\,^1F \rightarrow 2\,^1P$ et $4\,^1P \rightarrow 2\,^1P$; et les intensités relatives mesurées dans des conditions variées de densité de courant et de pression ; on trouve ainsi des densités de particules chargées variant entre $6 . 10^{11}$ et $2 . 10^{13}$. De ces densités on déduit des valeurs approximatives des vitesses moyennes de progression des électrons dans la direction du champ. Les valeurs obtenues ainsi sont, pour la plupart, beaucoup plus grandes (le rapport peut

atteindre 3,5) que celles données par Townsend et Bailey pour les mêmes valeurs de la variable X/p (quotient du champ de la colonne positive par la pression), seule variable dont elles dépendent dans leurs expériences faites à des pressions beaucoup plus fortes ($>$ 240 mm.). L'intervention des chocs de seconde espèce permet d'expliquer cet écart, qui est d'autant plus important que ceux-ci sont plus nombreux.

3° Dans la figure Zeeman d'une raie forcée par le champ électrique, on peut distinguer des composantes dues à la projection $\vec{F}_{//}$ du champ électrique sur le champ magnétique et des composantes dues à la projection $\vec{F}_{\perp}$ sur le plan perpendiculaire. Il a été montré précédemment que, seules, ces dernières sont observables dans le cas de décharges en haute fréquence. Dans le cas d'une décharge continue parallèle au champ magnétique, toutes les composantes sont observables. Les rapports d'intensité entre les composantes du second type et celles du premier sont cependant d'environ 30 o/o supérieurs à leurs valeurs théoriques, obtenues en supposant le champ interionique isotrope. Une différence de l'ordre de 1/10 000 entre les densités locales des ions et des électrons suffit à expliquer ce résultat.

4° Dans le cas du spectre de l'hydrogène, le champ interionique ne provoque de transitions interdites observables qu'en présence d'un champ magnétique. Au triplet normal de l'effet Paschen-Back, viennent s'adjoindre des composantes interdites ($\Delta m = 0, \pm 2$ en σ ; $\Delta m = \pm 1$ en π) dont les intensités ne dépendent que de la composante $\vec{F}_{\perp}$ du champ interionique.

Si on suppose que $F_{\perp}$ reste petit, les intensités de ces raies sont proportionnelles à $F_{\perp}^2$, comme l'avait déjà montré Bohr ; les coefficients de proportionnalité sont calculés dans cette hypothèse. Les transitions interdites avaient déjà été observées par Paschen dans le cas de décharges perpendiculaires au champ magnétique, le champ électrique étant alors surtout dû aux charges des parois. En utilisant une décharge parallèle au champ magnétique, Croze, au contraire, n'observait pas les composantes interdites et, pour les observer dans des conditions expérimentales analogues, il a été nécessaire d'employer un « tube poussé ».

Les intensités relatives des composantes interdites sont mesurées sur les enregistrements à la cellule photoélectrique : pour chacune d'elles on peut calculer un champ équivalent moyen, moyenne quadratique d'un champ réparti au hasard en direction, mais ne pouvant atteindre des valeurs pour lesquelles la proportionnalité au carré du champ n'est plus admissible, et qui, théoriquement, conduirait à l'intensité observée. Les valeurs des champs équivalents sont du même ordre de grandeur pour les différentes composantes de H_{β} et H_{γ} ; par exemple, pour certaines conditions expérimentales (39 000 gauss, 0,18 mm. de Hg ; 1,5 ampère) elles varient entre 500 et 610 volts/cm. Les faibles écarts observés, dont l'ordre de grandeur peut être prévu, proviennent de ce que, dans le cas d'une répartition de Holtsmark, le champ équivalent n'est pas lié uniquement au champ interionique (comme ce serait le cas dans une répartition où le champ serait toujours faible), mais dépend un peu de la transition considérée.

La composante $E_{//}$ du champ interionique provoque un élargissement des raies permises.

Une évaluation assez grossière de la densité de particules chargées basée à la fois sur les mesures des intensités et sur celles des largeurs donne pour les conditions expérimentales ci-dessus $N = 2 \ 10^{13}$.

5° A côté de raies interdites forcées, le spectre de l'hélium comprend des raies d'intercombinaison qui, étant faibles et voisines de raies intenses, sont justiciables des mêmes méthodes expérimentales. Les probabilités de ces transitions sont constantes et constituent donc des données de base pour leur étude théorique. Seule, la probabilité de transition de la raie $3\,^1D \rightarrow 2\,^3P_{1,2}$ rapportée à celle de la raie $3\,^1D \rightarrow 2\,^1P$ a pu être mesurée (rapport $R = 3.10^{-4}$).

Pour profiter de l'autoabsorption de la raie intense voisine et pour avoir une intensité suffisante, on utilise une visée « en bout » pour mesurer l'intensité de la raie interdite ; par contre, pour n'avoir pas à mesurer son autoabsorption, on utilise une visée « en travers » pour la raie permise et on montre qu'elle n'est plus autoabsorbée en travers quand le courant dans le tube est inférieur à 0,1 ampère, le rapport « bout-travers » étant déterminé à l'aide d'une raie observable sans autoabsorption en bout et en travers.

L'effet Zeeman de la raie $3\,^1D \rightarrow 2\,^3P_{1,2}$ étudié dans le but de connaître la nature de la transition, a conduit à un résultat inattendu ; les observations longitudinales et transversales ne semblent compatibles qu'en admettant un rayonnement quadrupolaire, mais ceci est inadmissible théoriquement, car la règle rigoureuse des parités (inverse de la règle usuelle de Laporte) serait violée.

INTRODUCTION

Les généralités sur les raies interdites sont exposées dans tous les traités de spectroscopie, ainsi que dans de nombreux articles de revues. En particulier, un article de Mrozowsky (1) donne une excellente vue d'ensemble du problème et une importante bibliographie. Il suffit donc de rappeler ici que les raies interdites sont des raies spectrales qui n'obéissent pas aux règles de sélection usuelles, auxquelles obéissent, au contraire, la plupart des raies spectrales (raies permises) ; et qu'il existe plusieurs types de raies interdites.

Groupe I. — Raies dipolaires magnétiques et raies multipolaires : ces modes de rayonnement, qui correspondent toujours à des probabilités de transition très faibles, obéissent à des règles de sélection particulières différentes des règles de sélection usuelles relatives au rayonnement dipolaire. Les raies aurorales et nébulaires, certaines raies des alcalins et du plomb appartiennent à ce groupe [1].

Groupe II. — Raies violant des règles de sélection approximatives,

[1] Voir par exemple à ce sujet Rubinowicz, *Journal de Physique*, 1949 [8], **10**, 33 D à 44 D.

établies en négligeant certaines interactions et en schématisant les couplages. Les raies d'intercombinaison par exemple appartiennent à ce type.

Groupe III. — Raies dues à l'action d'un champ extérieur, champ électrique ou magnétique, qui modifie les règles de sélection.

La plupart des raies étudiées dans cet article appartiennent au troisième groupe et sont dues au champ interionique, champ électrique des ions et des électrons présents dans la décharge. Seul le dernier chapitre est relatif à des raies d'intercombinaison.

La découverte en 1939 par P. Jacquinot (2) de raies interdites, faibles et voisines de raies intenses, dans le spectre de l'hélium, est à l'origine des travaux exposés ci-dessous. Une étude de ces raies interdites faite en collaboration avec P. Jacquinot (3) a permis de montrer : d'une part, que la plupart de ces raies étaient forcées par le champ interionique ; d'autre part, que ce champ interionique possédait, dans le cas de tubes alimentés en haute fréquence et soumis au champ magnétique, une structure particulière, incompatible avec une répartition au hasard des charges (répartition de Holtsmark) ; ce dernier résultat est déduit de l'examen des figures de décomposition magnétique (effet Zeeman transversal et longitudinal), qui ne peuvent s'interpréter qu'en supposant que le champ électrique est pratiquement normal au champ magnétique.

Il convenait encore de préciser les relations entre les raies interdites et les caractéristiques de la décharge, et de voir si l'hypothèse d'une répartition de Holtsmark était acceptable dans le cas simple d'une décharge continue (chapitre II).

Il y avait également lieu de chercher si « l'anisotropie » du champ interionique, observée en haute fréquence. persistait dans le cas d'une décharge continue parallèle au champ magnétique (chapitre III) : l'étude faite par Segré et Bakker de l'effet Zeeman d'une raie forcée du mercure permettait, en effet, d'en douter.

Il existe naturellement de nombreuses raies interdites observables autres que celles du spectre de l'hélium ; mais le choix de ce spectre pour l'étude du champ interionique a été guidé par le nombre des transitions interdites très sensibles au champ électrique, et situées dans le spectre visible (domaine d'utilisation du grand spectrographe à prisme liquide de Bellevue). L'étude d'autres transitions interdites serait un peu une redite, sauf pour celles du spectre de l'hydrogène qui mérite une mention particulière. La structure fine des raies de l'hydrogène est, en effet, si serrée qu'on ne peut songer à observer les raies forcées qui se trouvent pratiquement confondues avec les raies permises. En présence d'un champ magnétique, qui décompose les niveaux, il en va tout autrement ; et le champ interionique doit provoquer l'apparition de raies interdites, qui se présentent alors comme des composantes interdites dans l'effet Paschen-Back. Paschen,

en 1912, a effectivement observé des composantes interdites, mais avec des tubes à décharge perpendiculaires au champ magnétique où le champ électrique était surtout dû à des charges de parois. Bohr a montré, en 1917, qu'un tel champ, perpendiculaire au champ magnétique, devait « forcer » les raies interdites, avec des intensités proportionnelles au carré de son module.

En utilisant une décharge parallèle au champ magnétique, Croze, en 1912, n'a pas observé les composantes interdites et a pu ainsi, le premier, montrer que les raies de l'hydrogène subissaient un effet Paschen-Back normal.

Avec ce dernier type de décharge, les charges de parois doivent être faibles (parce qu'il n'y a pas d'effet de soufflage), et la symétrie du tube fait qu'elles ne peuvent provoquer de champ électrique.

Les composantes du champ interionique perpendiculaires au champ magnétique doivent cependant forcer les raies interdites, tandis que la composante parallèle au champ magnétique doit se manifester par un élargissement des raies. J'ai donc cherché à rendre ces deux phénomènes observables et à comparer les résultats expérimentaux à ceux de calculs théoriques basés sur certaines hypothèses simplificatrices nécessitées par la complexité du problème (chapitre IV).

Il a déjà été signalé qu'en plus des raies forcées par le champ électrique le spectre de l'hélium contient des raies interdites qui, du point de vue de la théorie de l'atome, présentent certainement un intérêt bien supérieur ; il y avait donc lieu de chercher à obtenir certains résultats expérimentaux, relatifs aux probabilités de transition et à l'effet Zeeman, qui puissent, pour la théorie, constituer des données de base (chapitre V).

Cette étude de raies faibles, et, le plus souvent voisines de raies intenses, n'aurait pu être entreprise sans l'existence au laboratoire du grand spectrographe à prisme liquide de A. Couder, et, pour les études d'effet Zeeman, du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences ; mais il fallait, en outre, mettre au point des sources intenses et des dispositifs d'enregistrement et de photométrie appropriés aux mesures entreprises (chapitre Ier).

CHAPITRE PREMIER

Dispositifs expérimentaux.

A. — Les raies interdites que j'ai étudiées ont des intensités beaucoup plus faibles que celles des raies principales du même spectre. La plupart d'entre elles sont, en outre, voisines d'une raie intense, qui rend difficile leur observation.

Il y a donc lieu d'utiliser un spectrographe qui soit à la fois lumineux et doué d'un pouvoir séparateur élevé ; en ce qui concerne le pouvoir séparateur il s'agit non seulement du pouvoir séparateur central pour des raies d'égales intensités, mais, surtout du pouvoir séparateur pour des raies d'intensités très différentes.

Il y a lieu également de chercher à augmenter la brillance générale des sources utilisées, ainsi que l'intensité relative des raies interdites dans leur spectre.

Pour augmenter la brillance des sources on peut : soit augmenter l'épaisseur de la couche rayonnante, soit augmenter la brillance par unité de volume, c'est-à-dire le coefficient d'émission.

Pour augmenter l'épaisseur de la couche rayonnante, on utilise tout naturellement des tubes longs vus en bout. Ce procédé donne, en outre, un renforcement relatif des raies faibles par autoabsorption (4). On sait, en effet, que toute raie spectrale est absorbée par la source même qui l'émet. Emission et absorption sont caractérisées par trois coefficients. Le coefficient d'émission e est donné par la formule :

$$d\varphi = e\,dz\,dS\,dw$$

où $d\varphi$ est le flux émis en l'absence de rayonnement incident, dans la direction oz et dans l'angle solide dw, par une couche d'épaisseur infiniment petite dz et de surface dS.

Le coefficient d'absorption a' est tel que, si un flux φ de la longueur d'onde considérée, traverse une épaisseur infiniment petite, dz, la portion $\varphi a' dz$ de ce flux est absorbée. Sous l'action du flux φ de lumière incidente, dans une tranche d'épaisseur dz est induit, dans la même direction, un flux de même longueur d'onde, donné par la formule [1] :

$$\varphi' = e'\varphi dz$$

[1] Les quantités e, a', e' sont données en théorie quantique (5) par les formules :

$$e = (N_A/2j_A + 1) \times (64/3) \times \pi^4\sigma^4 S(A, B)$$
$$a' = (N_B/2j_B + 1) \times (8\pi^3/3h) \times \sigma S(A, B)$$
$$e' = (N_A/2j_A + 1) \times (8\pi^3/3h) \times \sigma S(A, B)$$

avec :

$$S(A, B) = \sum_{a,b} |(a \mid P \mid b)|^2$$

Dans ces formules, N_A et N_B désignent les nombres d'atomes par unité de volume sur les niveaux, émetteurs A et absorbants B, de poids statistiques $2j_A + 1$ et $2j_B + 1$; σ est le nombre d'onde de la raie émise lors de la transition $A \rightarrow B$; $(a \mid P \mid b)$ désigne un élément de matrice du vecteur polarisation électrique : a et b étant les sous-niveaux en lesquels se décomposent les niveaux A et B.

où e' est le coefficient d'émission induite. Tout se passe donc comm
s'il y avait un coefficient d'absorption :

$$a = a' - e'.$$

Pour une raie monochromatique, dans un tube homogène, l'inten
sité émise par une tranche d'épaisseur dz et de section unité est, dan
la direction du tube :

$$dI = (e - aI)dz$$

I étant l'intensité émise par les tranches antérieures. En intégrant i
vient, pour l'ensemble du tube :

$$I = (e/a).(1 - \exp(-az)).$$

Cette formule classique est valable pour tous les rayons paraxiau
ne rencontrant pas les faces latérales du tube.

Pour une raie faible az reste petit :

$$I \sim ez.$$

Pour une raie forte au contraire, si z est suffisamment grand :

$$I \sim e/a.$$

La raie faible se trouve donc renforcée par rapport à la raie forte
dans le rapport :

$$G = z.a.$$

Pour une raie non monochromatique, dans la bande ν, $\nu + d\nu$, l
coefficient d'émission est :

$$e(\nu)d\nu = e_0 f(\nu)d\nu$$

avec :

$$\int f(\nu)d\nu = 1.$$

En admettant la loi de Kirchoff généralisée (6) :

$$a = a_0 f(\nu)$$

et :

$$G = a_0 z \Big/ \int (1 - \exp(-a_0 f(\nu) z))d\nu.$$

Le gain est toujours plus faible que pour une raie monochroma
tique, ayant pour coefficients d'émission et d'absorption e_0 et a_0 et i
dépend de la forme de la raie : nous discuterons ailleurs cette ques
tion plus en détail.

L'autoabsorption ne procure aucun gain en ce qui concerne le rap
port d'intensité entre la raie faible et le fond de même fréquence
provenant principalement de la raie intense voisine. Comme l'
signalé P. Jacquinot (4) elle procure, au contraire, un gain impor

ant en ce qui concerne le fond de fréquence différente, dû à la diffraction, la diffusion et, éventuellement, l'irradiation photographique. Signalons que l'on peut obtenir à l'aide de dispositifs optiques appropriés un gain de même nature (7).

Pour augmenter le coefficient d'émission on utilise des tubes « poussés », c'est-à-dire à forte densité de courant. Le coefficient d'absorption ne croît pas comme le coefficient d'émission et on gagne peu en ce qui concerne l'autoabsorption. Le champ interionique croît avec la densité de courant, et l'intensité relative des raies *forcées*, dont il est responsable, croît ; l'emploi de tubes poussés est donc intéressant pour l'étude de raies de ce type. Deux circonstances atténuent cependant le bénéfice procuré par l'exaltation des raies forcées ; c'est l'exaltation simultanée du fond, dû à la raie intense voisine, et l'élargissement des raies étudiées.

B. **Spectrographe**. — J'ai utilisé le spectrographe à prisme liquide de A. Couder (8). Rappelons brièvement les propriétés les plus remarquables de cet instrument, construit sur l'initiative de M. le professeur A. Cotton, installé dans le puits du Laboratoire et muni de divers perfectionnements par P. Jacquinot.

La dispersion est élevée : 0,94 mm. par Å pour 4 500 Å, 0,57 mm. par Å pour 5 000 Å, 0,29 mm. par Å pour 6 000 Å, dans l'emploi normal avec deux traversées du prisme. On peut la doubler, en utilisant quatre traversées du prisme, grâce à un dispositif approprié. Le pouvoir de résolution est sensiblement égal à celui que donne la formule théorique :

$$R = \omega . 10^7 . (dx/d\lambda) = \begin{cases} 0{,}5 . 10^5 \text{ pour } \lambda = 6\,000 \text{ Å} \\ 1{,}1 . 10^5 \text{ pour } \lambda = 5\,000 \text{ Å} \\ 1{,}8 . 10^5 \text{ pour } \lambda = 4\,500 \text{ Å} \end{cases}$$

où $\frac{dx}{d\lambda}$ est la dispersion donnée ci-dessus et, $\omega = 1/45$, l'ouverture du spectrographe. Grâce à l'homogénéité du prisme liquide (la constance de la température au fond du puits est suffisante pour assurer cette homogénéité) et à la qualité de l'optique, la répartition de la lumière, en dehors des images géométriques, est en gros celle due à la diffraction ; ce fait rend l'appareil particulièrement apte à l'étude de raies faibles voisines de raies intenses.

Fig. 1.

Comme récepteur de lumière, à la sortie du spectrographe, j'ai utilisé soit la plaque photographique, soit la cellule photoélectrique (type 1 P21, R. C. A. à multiplicateurs d'électrons).

Dans ce cas, le spectrographe est muni d'une fente de sortie. Le

balayage en longueur d'onde est assuré par la rotation d'une lame à faces parallèles, qui déplace l'image sur cette fente ; si l'on ne s'écarte pas de plus de 10° de l'incidence normale, le déplacement est sensiblement proportionnel à l'angle de rotation.

On voit en effet sur la figure que le déplacement est :

$$\varepsilon = d.\sin(i - r)/\cos r = d.(\sin i - \cos i \operatorname{tg} r).$$

Si i est petit :

$$\varepsilon = d\left[i\left(1 - \frac{1}{n}\right) + i^3\left(-\frac{1}{6} + \frac{2}{3n} - \frac{1}{2n^3}\right)\right] = d\left(\frac{i}{3} + \frac{7i^3}{54}\right) \text{ pour } n = 3/2$$

et :

$$\frac{d\varepsilon}{di} = \frac{d}{3}\left(1 + \frac{7}{6}i^2\right) \quad \text{pour} \quad i = 10^\circ \quad \frac{7}{6}i^2 < 4 \text{ o/o}.$$

La lame à faces parallèles entraîne, dans sa rotation, le tambour d'un enregistreur photographique. La commande est réalisée à l'aide d'un fil metallique, s'enroulant, à une extrémité sur un volant lié à la lame, à l'autre sur un volant lié au tambour ; les deux rotations sont donc proportionnelles.

On inscrit, en fonction de l'angle de rotation, la déviation d'un galvanomètre qui reçoit le courant de sortie de la cellule. Dans l'étude des raies interdites ce courant est généralement très faible et il est nécessaire d'employer un galvanomètre très sensible en ampères (le galvanomètre le plus généralement employé a une sensibilité de 2.10^{-11} ampère par mm.), on le shunte pour l'étude des raies fortes. A la température ordinaire, les fluctuations du courant d'obscurité sont telles que l'emploi d'un galvanomètre aussi sensible n'aurait pas de sens ; le courant d'obscurité, et par suite ses fluctuations, sont ramenés à une valeur très faible en plongeant la cellule dans l'air liquide (schéma du montage au paragraphe suivant). Pour les faibles flux il subsiste cependant des fluctuations dont on réduit la grandeur par l'emploi de fortes constantes de temps : ces fluctuations sont probablement dues surtout à de petites décharges, qui apparaissent quand on pousse la tension de la cellule, mais les fluctuations essentielles des photons incidents peuvent également intervenir.

C. **Photométrie.** — 1) Pour la photométrie photographique, j'ai utilisé deux méthodes différentes, suivant qu'il s'agit de comparer une raie forte à une raie faible ou de comparer des raies ayant des intensités assez peu différentes.

Dans le premier cas le faisceau est séparé en deux à l'aide d'un biréfringent, un coin photométrique affaiblit l'un des faisceaux de façon à obtenir l'égalité des densités photographiques pour la raie forte affaiblie et pour la raie faible non affaiblie. Ce procédé n'a été

employé que dans une série de mesures déjà publiées et qui seront seulement rappelées ici (3).

Dans le deuxième cas, on utilise la mesure de la densité photographique ; les clichés sont examinés au microphotomètre enregistreur et convenablement étalonnés.

Pour l'étalonnage on utilise le spectre continu fourni par une lampe à ruban de tungstène. On obtient des éclairements dans des rapports connus, en utilisant des fentes de largeurs connues, mais tous les points de la fente doivent éclairer l'objectif de la même façon.

Pour éviter les corrections, et éliminer les erreurs dues aux légères différences de brillance entre les différents points du ruban, on en forme l'image sur l'objectif et non sur la fente, comme cela se fait généralement ; si on n'utilise que des rayons s'écartant peu de la normale au ruban, la fente est éclairée uniformément.

D

1cm

Fig. 2.

L'étalonnage se fait en une seule fois en remplaçant la fente par un diaphragme en escalier, schématisé sur la figure 2 ; et non en utilisant successivement différentes largeurs de fente. De cette façon, d'une part, il n'est pas nécessaire que la lampe soit stable, d'autre part, pour les poses longues, le temps d'étalonnage est ramené à une valeur acceptable. En projetant sur le plan de la fente une image réduite du diaphragme, on utilise un diaphragme de dimensions plus grandes, donc de réalisation plus aisée (9). En définitive, le système optique employé est le suivant (fig. 3). Une lentille L_1, diaphragmée par la fente à échelons D, donne du ruban R une image R_1 sur une lentille L_2 ; la lentille L_2 projette le diaphragme D, en D_1, sur la fente largement ouverte ; enfin une lentille L_3, placée sur la fente, donne une image définitive R_2 du ruban sur l'objectif O du spectrographe. Cette dernière image est nettement plus grande que l'objectif.

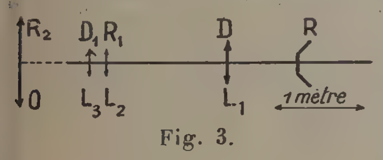


Fig. 3.

2° Les mesures photométriques sont simplifiées et améliorées en précision par l'emploi de la cellule photoélectrique. Etant donné les faibles flux utilisés, les courants de sortie sont, pour une longueur d'onde donnée, proportionnels aux flux. Les indications du galvanomètre donnent donc une mesure du flux. La sensibilité du système est contrôlée à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène, montée dans un pont, suivant le montage de M. Ribaud (10), pour assurer la constance de la brillance.

Les précautions à prendre concernent surtout la comparaison de deux sources (comparaison d'une source et d'une lampe étalon, ou de deux visées différentes d'une même source) ; il est alors nécessaire de

bien définir les étendues des faisceaux utilisés. On s'arrange, dans tous les cas, pour que les faisceaux ne soient limités que par la monture de l'objectif d'une part, les fentes et les diaphragmes situés dans des plans qui leur sont conjugués d'autre part.

On peut distinguer deux parties dans le système optique : la première partie sert à éclairer la fente d'entrée, elle dépend des sources employées et sera décrite en même temps qu'elles. La deuxième partie comprend le spectrographe et le dispositif de projection sur la cellule. En principe il suffit d'une lentille, placée sur la fente de sortie, et donnant, sur la cathode de la cellule, une image de l'objectif plus petite qu'elle, le déplacement de cette lentille permet de choisir sur la cathode la plage la plus sensible. En pratique, pour assurer son refroidissement, la cellule est placée dans une boîte cylindrique verticale contenant de l'hélium sec et plongée dans l'air liquide. Le système optique employé (fig. 4) permet d'avoir un faisceau étroit dans la boîte. Dans ce système, l'objectif O, la lentille o et la

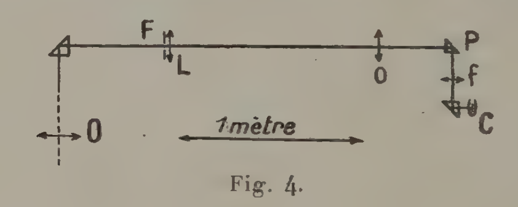


Fig. 4.

cathode C d'une part, la fente de sortie F et la lentille f d'autre part, sont conjugués, la lentille L et le prisme P sont munis de réglages permettant d'explorer la cathode. La longueur de fente est limitée soit dans le système de projection de la source, soit dans le plan de la fente de sortie. Dans le sens de la dispersion, le faisceau est limité, pour une longueur d'onde déterminée, par deux des quatre bords de fentes, du moins si on néglige la diffraction. La diffraction n'intervient pratiquement ni dans le cas des spectres continus ni dans le cas où l'on mesure l'intensité totale d'une raie en utilisant une fente de sortie large. En effet : désignons par L la longueur de fente, l_1 et l_2 les largeurs des fentes d'entrée et de sortie, Ω l'angle solide sous lequel l'objectif est vu des fentes, T le coefficient de transmission, $B(\nu)$ la brillance spectrale, $d\nu/dx$ l'inverse de la dispersion des nombres d'ondes. Le flux reçu par la cellule a pour expression :

$$T.\Omega.L.l_1.l_2.B(\nu).d\nu/dx$$

pour un spectre continu, et :

$$T.\Omega.L.l_1\int B(\nu).d\nu$$

pour une raie spectrale et une fente de sortie large.

Dans le cas général, en désignant par $D(x)$ la fonction de diffrac-
on et par ν_0 le nombre d'ondes pour lequel les centres des fentes
ont conjugués :

$$\nu).d\nu = T.\Omega.L.\int_{-l_1/2}^{+l_1/2}\int_{-l_2/2}^{+l_2/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\nu}{dx}B\left(\nu_0+(x_1+x_2+x_3)\frac{d\nu}{dx}\right).D(x_3).dx_1.dx_2.dx_3.$$

Dans une région spectrale ou la dispersion peut être considérée
omme constante, l'aire de la courbe d'enregistrement d'une raie est
roportionnelle à (les intégrales étant étendues à toute la raie) :

$$\int\varphi(\nu).d\nu = T.\Omega.L.l_1.l_2.\frac{d\nu}{dx}\int B(\nu).d\nu.$$

La mesure de l'intensité globale d'une raie, se fait donc très sim-
iement, soit en utilisant une fente de sortie large, soit en mesurant
aire de la courbe d'enregistrement. Le premier procédé est rapide et
onvient très bien pour une raie isolée, il convient encore si la raie
pparaît sur un fond spectral pour lequel on peut admettre une loi
néaire de variation. Le second procédé doit être employé si la raie
ppartient à un groupe de raies assez rapprochées. Si les raies devien-
ent très rapprochées, elles ne peuvent être séparées que si le pouvoir
e résolution de l'appareil est suffisant, le pouvoir de résolution
aximum est évidemment obtenu avec des fentes infiniment fines, il
st alors limité par la diffraction, mais la luminosité, qui décroît
lus que le produit des largeurs de fentes est alors nulle. Dans le cas
e raies monochromatiques l'étude des meilleures conditions d'emploi
été faite par P. Jacquinot [1] (11). Cette étude montre que l'on a
ntérêt à utiliser deux fentes d'égale largeur et que l'on gagne peu
ur la largeur des raies en diminuant les fentes au-dessous de la
argeur de la tache de diffraction, alors que l'on perd beaucoup en
uminosité. Dans l'étude de raies larges, les mêmes conclusions reste-
ont valables en remplaçant la largeur de la tache de diffraction par
a largeur de la raie, seuls les coefficients numériques changeront.
n utilisant des fentes fines par rapport à la raie, mais non par
apport à la tache de diffraction, on peut étudier des formes de raies
arges. Dans ce cas l'influence de la diffraction peut être gênante dans
es parties éloignées de la raie, si l'intensité décroît plus vite dans la
aie que dans la tache de diffraction, c'est-à-dire plus vite que $(\nu-\nu_0)^{-2}$.
a forme des raies peut encore être modifiée par la constante de temps
e l'appareil enregistreur ; on peut se rendre compte des vitesses de
alayage tolérables en supposant que l'on étudie une raie ayant une

[1] Dans cette étude la luminosité est définie à partir des maxima et non
es aires.

forme simple. Pratiquement, on peut vérifier que la vitesse de balayage n'est pas trop grande en recommençant le même enregistrement avec une vitesse double et en comparant les résultats.

D. **Sources lumineuses.** — Tous les tubes à décharges que j'ai employés étaient destinés à supporter de fortes densités de courant; c'est pourquoi je les ai construits en silice fondue et munis de refroidissements à eau ; un seul d'entre eux refroidi à l'air a été décrit ailleurs (3). L'étude de l'effet Zeeman a été faite avec des tubes spéciaux qui seront décrits après les tubes ordinaires.

1° Tubes a décharge non destinés a l'étude de l'effet Zeeman. — *a*) J'ai construit successivement deux de ces tubes ; le premier peut être considéré comme un tube d'essai et je ne décrirai donc que le second, en indiquant éventuellement pourquoi certaines techniques employées pour le premier ont été abandonnées par la suite. Le tube a 2 m. de longueur. Son diamètre intérieur de 7 mm. a été choisi assez grand pour permettre des visées en bout et assez petit pour permettre l'emploi éventuel de fortes densités de courant. Le diamètre est constant à 3 o/o près ; la constance du diamètre a été spécialement recherchée pour permettre certaines comparaisons d'intensités.

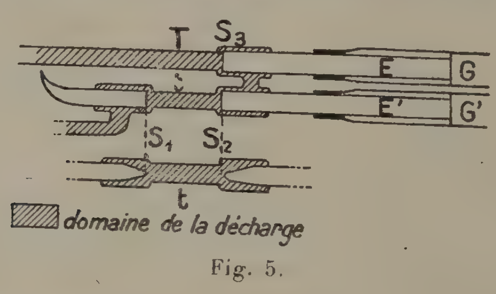


Fig. 5.

Pour les visées en bout l'axe du tube doit être bien rectiligne : pour parvenir à ce résultat le tube est supporté par des V réglables fixés sur une forte poutre en acier, les V, identiques, sont alignés optiquement et le tube est bagué au niveau des V pour tenir compte des différences de diamètre extérieur.

A côté du tube de 2 m, est placé un tube de 33 mm. de long, de section égale à la section moyenne du grand tube et parcouru par la même décharge. Ce tube est destiné à des comparaisons d'intensités pour les études d'autoabsorption ; sa longueur doit être aussi bien définie que possible ; pour parvenir à ce résultat la partie utile est limitée par les sifflets S_1 et S_2 (fig. 5), la décharge s'épanouit de chaque côté des sifflets et diffuse très peu dans les parties E et E'.

Entre les sifflets le plasma lumineux est bien homogène, sauf à moins de 2 mm. de ceux-ci où se trouve une région moins lumineuse, dont les dimensions dépendent d'ailleurs un peu de la pression et de l'intensité du courant. Le sifflet S_2, qui sert à la visée, a une largeur de 1 mm. ; pour tenir compte de l'ouverture du faisceau utilisé et des erreurs de centrage, le sifflet arrière a une largeur de 2 mm. Les rayons utiles traversent les deux sifflets, et derrière S_2 se trouve une chambre, en forme de cornet, destinée à éliminer la lumière réfléchie.

b) *Electrodes.* — Pour le premier tube j'ai utilisé des électrodes en molybdène (plaques de lampes d'émission) placées dans des ballons de silice fondue. Chaque électrode était entourée d'une chemise de silice destinée à protéger les parois du ballon contre les dépôts métalliques et les claquages par étincelle qu'ils provoquent. Pour éviter que les électrodes n'introduisent, par dégazage, des impuretés dans le tube, il était nécessaire avant emploi de les chauffer sous vide à l'aide d'un four à induction.

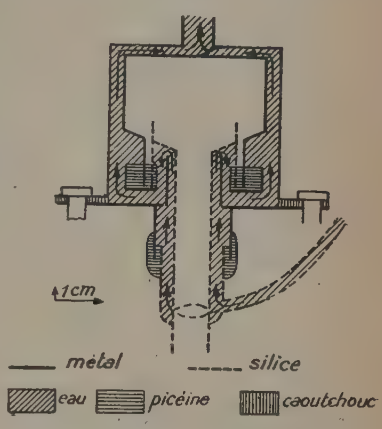


Fig. 6. — Les flèches indiquent le trajet de l'eau de refroidissement.

Les électrodes utilisées sur le second tube n'introduisent pas d'impuretés par dégazage, au contraire, elles absorbent les impuretés du gaz. Ce sont simplement des électrodes en aluminium refroidies à l'eau. De l'aluminium se pulvérise et absorbe énergiquement les impuretés. Le système employé, schématisé sur la figure 6, est conçu pour assurer un bon refroidissement, en particulier du passage à la picéine ; il ne nécessite pas de gros ballons de silice fondue et peut être aisément démonté.

c) *Purification.* — Les électrodes absorbant les impuretés jouent un rôle primordial dans la purification. Elles sont à rapprocher des arcs entre électrodes de magnésium couramment utilisés. Il semble que la plupart des gaz soient définitivement éliminés par combinaison chimique. Les gaz rares, par contre, semblent simplement absorbés ; en effet un tube ayant fonctionné longtemps dans l'hélium, et rempli ensuite d'un autre gaz, donne l'hélium comme impureté si on ne prend pas la précaution de nettoyer les électrodes. La purification est complétée par trois ampoules à charbon refroidies à l'air liquide et branchées sur le tube à ses deux extrémités et en son milieu.

Le tube enfin est entièrement plongé dans un bac de refroidissement

où circule de l'eau, ce qui limite considérablement les dégagements de gaz. Avant chaque mise en service les parois du tube sont partiellement dégazées en faisant fonctionner l'appareil, sans refroidissement (sauf aux électrodes) et sous faible pression, pendant environ 1 heure. En fonctionnement normal le tube donne avec une grande pureté le spectre de l'hélium, gaz particulièrement sensible aux gaz étrangers. La raie Hα, particulièrement difficile à éliminer, peut être prise comme critère de pureté : au spectroscope elle est invisible quand on vise le tube en travers ; elle ne disparaît jamais complètement dans l'observation en bout mais devient beaucoup plus faible que la raie voisine de l'hélium (raie 6 678 Å fortement autoabsorbée).

d) *Pression.* — Les pressions généralement utilisées, de l'ordre du millimètre, sont mesurées à l'aide d'un manomètre à phtallate de butyle.

En même temps qu'elles absorbent les impuretés, les électrodes absorbent lentement l'hélium ; pour assurer la constance de la pression pendant la durée d'une mesure, le tube est relié à un ou deux ballons de 5 litres servant de volant de gaz.

e) *Circuit électrique.* — Les deux électrodes sont identiques ; on peut donc utiliser indifféremment l'une ou l'autre comme cathode et employer du courant alternatif.

Dans ce dernier cas la resistance ballast est, suivant le procédé classique, remplacée par une self.

L'étude de la forme du courant, à l'oscillographe cathodique, montre que les coupures, à chaque alternance, ne sont pas nettes : elles sont prolongées par des trains d'oscillations amorties qui font « chanter » le tube et diffuser la décharge. Les valeurs instantanées des différentes grandeurs mesurées (intensité des raies normales, des raies forcées, du courant) ne variant pas proportionnellement, il n'existe de relations biunivoques entre leurs valeurs moyennes que si la forme du courant est donnée. En courant alternatif la forme du courant peut être nettement changée par de faibles modifications du circuit électrique, en particulier, si pour maintenir la constance de l'intensité efficace, on compense une variation de la tension d'alimentation en agissant sur la self ballast, on change les rapports d'intensités. Ces inconvénients, qui rendent impossibles les mesures précises d'intensités, subsistent si on remplace le courant alternatif par du courant redressé insuffisamment filtré ; des essais, faits en redressant une seule alternance, ont conduit à des résultats qui n'étaient pas meilleurs qu'en alternatif, malgré l'emploi d'un filtre déjà très volumineux. La puissance mise en jeu est en effet importante et la forte résistance négative du tube atténue l'effet du filtre.

En utilisant le courant continu fourni par une machine tournante, existant au laboratoire, le tube fonctionne d'une façon tout à fait régulière, il ne chante pas, la décharge diffuse très peu, les intensités

lumineuses ne dépendent plus (à intensité de courant constante) des caractéristiques du circuit.

Les intensités de courant utilisées varient entre 5 et 2 500 milliampères. Pour les courants inférieurs à 500 milliampères, une diode, dont on fait varier le courant de chauffage, tient lieu de résistance ballast. La chute de tension dans la valve varie entre 3 000 et 1 000 volts environ quand le courant passe de 5 à 500 milliampères. Pour les forts courants on introduit des résistances (lampes à filaments de carbone) en parallèle avec la valve, celle-ci ne sert plus qu'au réglage fin ; la chute de tension est alors d'environ 1 000 volts.

Les électrodes sont alimentées en eau à travers des rouets d'eau dont la résistance, de plusieurs mégohms, est suffisante pour ne pas nuire à la stabilité du tube même pour les faibles courants.

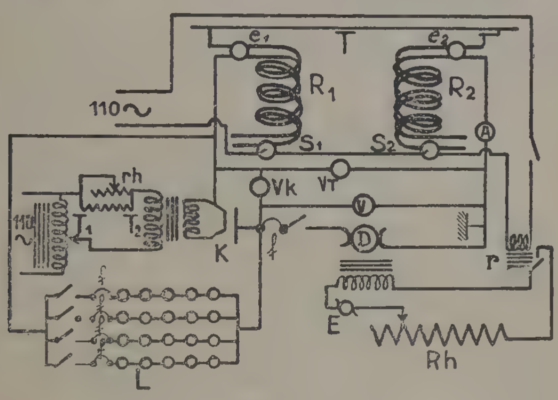


Fig. 7. — Circuit électrique.

T, tube à décharge ; e_1, e_2, électrodes ; R_1, R_2, rouets d'eau ; S_1, S_2, relais coupant l'excitation de la génératrice en cas d'arrêt de la circulation d'eau ; A, ampèremètre ; V, V_T, V_k voltmètres indiquant, respectivement, les tensions aux bornes de la génératrice, du tube, de la diode ; K, diode ; T_2, transformateur de chauffage de la diode ; T_1 et *rh*, autotransformateur et rhéostat de réglage du chauffage ; L, batterie de lampes à filaments de carbone ; *f*, fusibles ; D, génératrice ; Rh, rhéostat d'excitation ; E, excitatrice ; *r*, relais de commande de l'excitation.

f) *Montage optique*. — Dans les considérations sommaires que j'ai développées, au début de ce chapitre, à propos de l'autoabsorption ; j'ai supposé que les rayons lumineux utiles ne rencontraient pas les parois latérales du tube : le montage optique employé respecte cette condition. Pour utiliser un faisceau d'étendue maximum, il faut projeter une extrémité du tube sur la fente et l'autre sur l'objectif, en couvrant exactement celui-ci. On peut faire, en principe, cette projec-

tion avec une seule lentille convergente projetant l'extrémité arrière du tube sur la fente et l'extrémité avant (extrémité par où sort la lumière) sur l'objectif. Dans ce procédé, pour un spectrographe et un tube donné, la convergence de la lentille, sa position et celle du tube par rapport au spectrographe, sont imposées; on ne peut donc l'employer dans un montage où les positions du tube et du spectrographe sont fixées par ailleurs. L'image de la partie arrière du tube n'a pas de bords nets : elle est auréolée par la lumière réfléchie par les parois du tube; il est donc plus commode de projeter sur la fente l'image bien nette de l'avant du tube, cette projection peut se faire à l'aide d'une seule lentille convergente. Il suffit ensuite, à l'aide d'une seconde lentille convergente, placée sur la fente, de former sur l'objectif l'image de l'arrière du tube; si le grandissement γ de la première lentille respecte la condition d'ouverture, $\omega' = \gamma\omega$ (ω' étant l'ouverture du tube, ω celle de l'objectif), l'image de l'arrière du tube couvre exactement l'objectif.

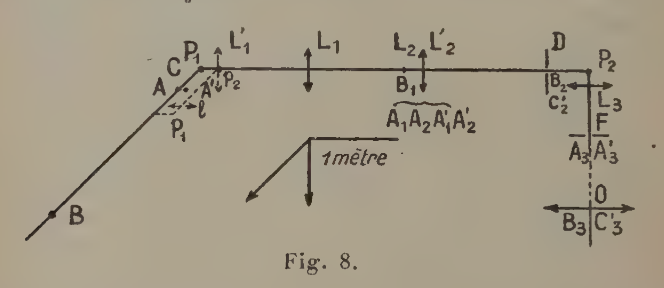


Fig. 8.

Le système réellement utilisé (fig. 8) dérive directement du précédent, mais utilise une lentille de plus : on dispose ainsi de suffisamment de paramètres pour pouvoir utiliser des lentilles de convergences courantes, commodément disposées.

Les trois lentilles L_1, L_2, L_3 donnent successivement des extrémités A et B du tube des images : A_1 et A_2 (sur L_2), A_3 (sur la fente), B_1, B_2, B_3 (sur l'objectif). Il existe donc une image intermédiaire réelle, A_1, de l'extrémité avant du tube : sur cette image intermédiaire sont placés un diaphragme, qui limite la longueur de l'image, et une lentille L_2, qui remplace la lentille de fente. La fente est ainsi complètement dégagée; en outre la limitation de l'image intermédiaire est plus facile que celle de l'image de fente, beaucoup plus petite, la lentille d'image intermédiaire est moins convergente et demande un réglage moins précis que la lentille de fente.

Il existe, entre le tube et la fente, deux images réelles, B_1 et B_2, de l'extrémité arrière B du tube. Sur la plus grande d'entre elles, B_2, est placé un diaphragme circulaire D. Ce diaphragme arrête la lumière réfléchie sur les parois du tube et en évite la diffusion dans le spec-

trographe, c'est aussi, un repère commode pour les réglages : on y fait coïncider l'image de l'arrière du tube et celle de l'objectif (obtenue par retour inverse). Les éléments géométriques, indiqués sur la figure, sont partiellement imposés par la distance du tube à la fente (5,70 m.), l'ouverture du spectrographe $\left(\omega = \frac{1}{45}\right)$ et celle du tube. Pour tenir compte des légers défauts de réglage, j'ai supposé que le tube avait un diamètre de 6,5 mm. (diamètre réel 7 mm.), donc une ouverture de 6,5/2 000. La première lentille étant choisie les autres sont imposées. Les dispositions relatives du tube et du spectrographe obligent à couder deux fois le faisceau à l'aide des prismes à réflexion totale P_1 et P_2. Ces prismes permettent de faire coïncider optiquement les axes du tube et du spectrographe; cet alignement est beaucoup plus facile à réaliser qu'un alignement géométrique.

Pour faire des mesures sur le petit tube, la lentille L_1 est escamotée et remplacée par une lentille L'_1 qui donne le même déplacement mais un grandissement 10 fois plus fort (5 au lieu de 1/2). De même, la lentille d'image intermédiaire, L_2, est escamotée et remplacée par une lentille L'_2 de convergence différente.

Les projections des deux tubes sont faites à travers le même nombre de dioptres et les coefficients de transmission sont égaux.

Pour augmenter la luminosité, on peut projeter le grand tube à l'aide du système normalement employé pour le petit; de cette façon on augmente l'étendue du faisceau utilisé, mais cette étendue ne peut être exactement connue, ni même définie, car on utilise des rayons réfléchis sur les parois du tube.

On peut également viser le tube en travers, la visée se fait à travers le bac de refroidissement à l'aide des prismes p_1 et p_2, de la lentille l, puis du système de projection du petit tube, le coefficient de transmission n'est donc pas le même que pour les visées en bout.

Réglages. — Pour n'utiliser que des rayons n'ayant pas subi de réflexion sur les parois latérales du tube, le système doit être soigneusement réglé. Toutes les pièces optiques sont munies de réglages micrométriques et sont réglées une à une. Pour faciliter le réglage on illumine seulement l'arrière du tube en haute fréquence ; d'autre part, des lampes placées sur l'objectif permettent de suivre le faisceau en sens inverse ; on peut ainsi aisément faire le réglage sur le diaphragme D. Lorsqu'une seule lentille a été déréglée, on retrouve le réglage en cherchant le maximum d'intensité à la cellule en se plaçant sur une raie faiblement autoabsorbée.

2) Tube a décharge en courant continu parallèle au champ magnétique. — Ce tube a été construit pour l'étude de l'effet Zeeman de raies forcées par le champ interionique dans des conditions aussi simples que possible (un tube perpendiculaire au champ magnétique

ne possède pas la symétrie de révolution et fonctionne difficilement, sauf en haute fréquence, et avec de fortes charges de parois).

Pour pouvoir supporter de fortes densités de courant, le tube représenté schématiquement sur la figure 9 est entièrement refroidi à l'eau. Etant données les dimensions de l'électro-aimant, il a été nécessaire de placer les électrodes à l'intérieur des masses polaires. La cathode est du type déjà décrit, elle est à la masse et l'eau qui la refroidit circule ensuite autour du tube à décharge. L'anode, en cuivre, beaucoup plus petite que la cathode, est intérieure au tube, refroidie intérieurement et isolée par un rouet d'eau.

Dans la majeure partie de sa longueur, le tube a un diamètre intérieur de 7 mm. et un diamètre extérieur de 9 mm. ; il est placé dans

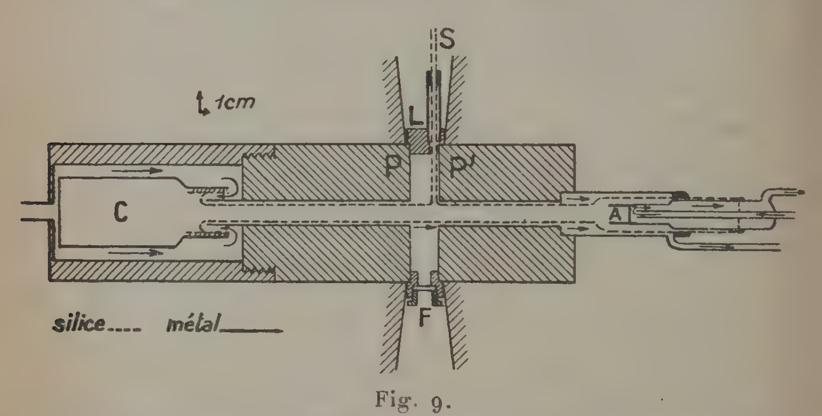


Fig. 9.

A, anode ; C, cathode ; P, P'. pièces polaires ; L, chambre cylindrique en laiton ; F, fenêtre de visée ; S, tube de raccordement au banc de pompage et au piège à charbon ; les flèches indiquent le trajet de l'eau de refroidissement.

un canal de 10 mm. de diamètre percé suivant l'axe des pièces polaires PP' ; celles-ci sont vissées sur une pièce de laiton L qui les sépare par un entrefer de 30 mm. Dans la pièce de laiton sont ménagées des fenêtres de visée et une sortie latérale réunissant le tube au banc de pompage, et, éventuellement à un piège à charbon placé aussi près que possible de la partie utile du tube à décharge. L'alimentation peut fournir 1,5 ampère en courant redressé, à partir du triphasé et filtré.

Pour les mesures par photographie, on projette sur la fente une image du tube dédoublée par un prisme biréfringent.

Pour les mesures photoélectriques, on projette, par l'intermédiaire d'un système à plusieurs lentilles, une image agrandie du tube ; avec une portion du tube ayant 5 mm. de longueur et placée au centre de

l'entrefer (pour l'uniformité du champ magnétique), on éclaire la fente sur une longueur de 35 mm., l'axe du tube étant conjugué de la fente.

Les composantes π et σ sont analysées successivement, un analyseur (prisme de Glazebrook) de dimensions suffisantes étant placé sur le faisceau à un endroit où il ne le diaphragme pas.

3) Tubes a décharge haute fréquence pour l'étude de l'effet Zeeman de raies faibles. — Pour l'étude de l'effet Zeeman de raies faibles, j'ai utilisé des tubes de silice fondue, à électrodes externes, refroidis à l'eau, alimentés en haute fréquence. On peut utiliser des tubes dont la circulation d'eau met les électrodes en court-circuit, si l'impédance du tube reste faible par rapport à celle de la circulation d'eau. Un tube, où les électrodes sont simplement quelques tours de tresse métallique serrée sur le tube, a été décrit ailleurs (3). La

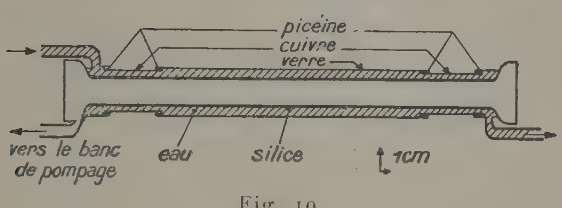


Fig. 10

figure 10 représente un tube utilisé pour l'étude de l'effet Zeeman longitudinal dans une bobine : l'eau passe entre les électrodes et le tube qui est ainsi très bien refroidi, malgré cette précaution les perçages du tube sont fréquents, beaucoup plus fréquents que pour les tubes à décharge perpendiculaires au champ magnétique.

Pour les décharges perpendiculaires au champ magnétique, lorsque celui-ci devient intense l'impédance du tube augmente et il est nécessaire de refroidir séparément les deux électrodes.

E. **Champ magnétique**. — Le champ magnétique est en général donné par le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences. j'ai aussi utilisé pour l'effet Zeeman longitudinal un solénoïde de 75 cm. de longueur donnant un champ de 7 000 gauss pour une consommation de l'ordre de 40 kW.

CHAPITRE II

Le champ interionique et les raies forcées dans l'hélium.

A. — Le mécanisme même de la décharge implique l'existence dans les tubes luminescents de particules chargées, ions et électrons. Dès 1906, Stark (12) a indiqué que le champ électrique produit par ces particules devait modifier les raies spectrales et a distingué deux effets : le premier est un changement de longueur d'onde dû au champ électrique considéré comme constant pendant l'émission : changement de longueur d'onde qui se traduit par un élargissement des raies étant donné le caractère statistique du champ électrique ; le second (effet de collision), moins important, est un élargissement symétrique des raies spectrales dû à la variation, dans le temps, du champ électrique produit par une particule chargée en mouvement. Peu après la découverte de l'effet Stark, Merton (13) montrait effectivement, par l'étude de l'élargissement des raies de la série de Balmer, qu'il existait, dans les tubes à décharge, des champs électriques beaucoup plus intenses que celui de la colonne positive : champs dus aux particules chargées libres et, éventuellement, aux moments polaires des molécules.

Divers expérimentateurs (14, 15) ont repris par la suite la question toujours dans des conditions expérimentales où les élargissements sont grands.

Holtsmark (16) a étudié la répartition statistique du champ électrique pour des particules libres et des moments dipolaires et quadrupolaires : il a également étudié l'effet de collision ; cet effet, important dans la théorie des élargissements par pression et étudié par divers auteurs, dont récemment Spitzer (17), sera négligé dans la suite de cette étude.

Dans le cas de l'hélium, la principale manifestation du champ interionique n'est pas l'élargissement des raies permises, mais l'apparition de raies interdites violant la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$. Certaines de ces raies interdites ont été mises en évidence par Merton (18) dans le spectre de décharges fortement condensées ; P. Jacquinot les a mises en évidence dans des conditions normales de décharge, quoique leurs intensités soient alors très faibles (2). L'étude théorique de ces raies forcées nécessite la connaissance : d'une part, de l'effet Stark dans un champ électrique constant, d'autre part, de la répartition statistique du champ électrique.

B. **L'effet Stark dans l'hélium.** — La théorie de l'effet Stark de l'hélium a été établie et confrontée avec l'expérience par Jane Dewey (19) et, d'une façon plus complète, par Foster (20).

Dans le cas des champs faibles, il suffit de considérer, dans chaque cas, le premier terme non nul de la théorie des perturbations (21).

Dans le cas d'un niveau de singulet, perturbé par un autre niveau de singulet, les formules sont très simples et s'établissent immédiatement.

Soit un niveau n,l, perturbé par un niveau n,l' (avec $l' = l \pm 1$), soit $\delta = \nu_{n,l} - \nu_{n,l'}$ la distance des niveaux ; prenons pour axe oz le champ électrique $\vec{F}$; le potentiel perturbateur est :

$$\varepsilon . \vec{F} . \vec{r} = \vec{F} . \vec{P} = F . P_z$$

ou $\vec{r}$ est le rayon vecteur et $\vec{P}$ le moment électrique. Le déplacement d'un sous-niveau, n,l,m est, dans l'échelle des nombres d'ondes :

$$d_m = (F^2/h^2c^2\delta) . \mid (n,l,m \mid P_z \mid n,l',m) \mid^2 \qquad \text{(II.B.2)}$$

Le carré de l'élément de matrice qui figure au second membre a sensiblement la même valeur que pour l'hydrogène (21) si les niveaux considérés sont assez élevés, on a donc :

$$d_m = (F^2/h^2c^2\delta) . (9/4) . a^2n^2\varepsilon^2(n^2 - L^2)(L^2 - m^2)/4L^2 - 1 \qquad \text{(II.B.3)}$$

en désignant par L le plus grand des nombres quantiques l et l'. Si F est exprimé en unités électrostatiques C. G. S. et d en cm^{-1} on a :

$$d_m = 3,70 . 10^{-4} . (F^2/\delta) . n^2(n^2 - L^2)(L^2 - m^2)/4L^2 - 1 = K_m F^2/\delta \quad \text{(II.B.3 } bis\text{)}$$

La perturbation de la fonction d'onde est :

$$(F/hc\delta) . (n,l,m \mid P_z \mid n,l',m)\psi_{n,l',m} = \sqrt{d/\delta}\, \psi_{n,l',m} . \qquad \text{(II.B.4)}$$

A toute transition permise, d'intensité $I_{n,l',m}^{n'',l'',m''}$ entre le sous-niveau $nl'm$ et un sous-niveau $n'',l''.m''$ ($l'' = l' \pm 1$; $m'' = m$ ou $m \pm 1$), correspond donc, entre les niveaux n,l,m et n'',l'',m'' une transition forcée d'intensité :

$$i_{n,l,m}^{n'',l'',m''} = I_{n,l',m}^{n'',l'',m''} . d_m/\delta ; \qquad \text{d'où :} \qquad i_m = I_m . d_m/\delta \qquad \text{(II.B.5)}$$

en sommant les intensités des transitions issues d'un même sous-niveau.

Dans le cas du champ interionique, le champ électrique peut occuper une direction quelconque par rapport à la direction d'observation et la quantité intéressante est l'intensité globale proportionnelle à :

$$\mid (\mid P_x \mid) \mid^2 + (1/2) \mid (P_z \mid)^2 .$$

On vérifie aisément qu'elle est indépendante de m pour la raie permise, à chaque sous-niveau m correspond donc une intensité :

$$i_m = (I/2l' + 1).(d_m/\delta) = (I/2l' + 1).K_m.F^2/\delta^2 \qquad \text{(II.B.6)}$$

I étant l'intensité totale de la raie permise voisine. Cette première approximation va parfois se montrer insuffisante dans la suite de cet exposé; elle ne permet pas, en particulier, de calculer l'intensité totale d'une raie interdite forcée par le champ interionique. Pour obtenir des formules plus exactes on doit considérer les différents niveaux de singulets (ou de triplets) de même nombre quantique principal n : la résolution d'une équation séculaire permet alors, pour chaque valeur du nombre quantique magnétique, de rendre diagonale la portion de la matrice des énergies relative aux niveaux considérés, puis de calculer les déplacements et les intensités. C'est la méthode employée par Foster, qui utilise les éléments de matrice relatifs à l'hydrogène et les distances expérimentales des niveaux. Le degré de l'équation séculaire est égal au nombre de niveaux et les formules se compliquent avec ce nombre. Dans le cas du champ interionique, où les champs très élevés sont peu probables, il est souvent légitime de ne considérer qu'un seul niveau perturbateur, dans ce cas les équations séculaires sont du second degré et les formules sont des formules classiques de la théorie des perturbations (semi-dégénérescence [1]), avec cette particularité que les termes diagonaux de la matrice des perturbations sont nuls.

Le déplacement est donné par :

$$d_m = (\delta/2).\left(\sqrt{1 + 4K_mF^2/\delta^2} - 1\right)$$

(les répulsions des deux niveaux sont égales).

Les fonctions d'ondes des deux niveaux sont :

$$\psi_i' = \sqrt{\frac{4K_mF^2}{4K_mF^2 + (\delta - \sqrt{\delta^2 + 4K_mF^2})^2}}\,\psi_i + \sqrt{\frac{4K_mF^2}{4K_mF^2 + (\delta + \sqrt{\delta^2 + 4K_mF^2})^2}}\,\psi_j \qquad \text{(II.B.8)}$$

avec $i = 1$, $j = 2$ et $i = 2$, $j = 1$ et l'intensité des composantes interdites relatives au niveau m est :

$$i_m = (I/2l' + 1).\frac{K_mF^2}{K_mF^2 + (1/4).(\delta + \sqrt{\delta^2 + 4K_mF^2})^2}. \qquad \text{(II.B.9)}$$

L'interaction d'un troisième niveau plus éloigné se calcule, tant qu'elle reste faible, à l'aide des développements en séries dont les formules (II.B.3, 4) sont les premiers termes, en utilisant les fonctions perturbées écrites ci-dessus au lieu des fonctions non perturbées.

[1] Voir par exemple à ce sujet E. Bauer, *Introduction à la théorie des Groupes et ses applications à la Physique quantique*. Paris, Presses Universitaires, 1933, 13.

Dans le cas des niveaux $n = 4$ de l'hélium quatre niveaux sont, en rincipe, à considérer (4S, 4P, 4D, 4F), mais le niveau 4S peut être stématiquement laissé de côté car il est très loin des autres 30 cm^{-1}) et ne pourrait les perturber que pour des champs hors de oportion avec ceux qui interviennent, effectivement, dans les tubes décharge.

Le niveau 4F est surtout perturbé par le niveau 4D (distant de 5 cm^{-1} environ).

Les formules (II.B.3, 4, 5, 6) ne sont applicables que pour des amps faibles. Les formules (II.B.7, 8, 9) sont toujours applicables ur les sous-niveaux $m = \pm 2$, car il n'y a pas de sous-niveau P, $m = \pm 2$). Pour les sous-niveaux $m = 0, \pm 1$ le déplacement nné par la formule (II.B.7) est diminué par l'interaction du veau 4P qui, tant qu'elle reste petite, est, d'après ce qui précède, nnée par la formule :

$$d' = K'_m . (F^2/\delta_{PF}) \sqrt{\frac{K_m F^2}{K_m F^2 + \frac{1}{4}(\delta + \sqrt{\delta^2 + 4K_m F^2})^2}}$$

ec :

$$K'_m = (1/h^2c^2) \mid (4P, m \mid P_z \mid 4D, m) \mid^2.$$

A ce déplacement correspond l'introduction dans la fonction d'onde niveau 4F de celle du niveau 4P avec le coefficient $\sqrt{d'/\delta_{PF}}$, ceci ne odifie en rien l'intensité de la transition interdite ; c'est seulement autre terme d'ordre supérieur qui modifie l'intensité de la transion interdite d'une quantité dont la valeur relative est de l'ordre $(d'/d)^2$.

Le niveau 4P peut être considéré comme perturbé par le seul veau D, l'ensemble des niveaux D et F, semi dégénéré, se compornt à son égard sensiblement comme niveau D seul. Les formus (II.B.1, 2, 3, 4, 5, 6) constituent encore une bonne approximation ur des déplacements de l'ordre de 10 cm^{-1}. Ces conclusions somaires peuvent être aisément contrôlées à l'aide des calculs de Foster

C. **Le champ interionique.** — Dans le paragraphe précédent ont été nnées des formules qui, dans les cas les plus simples, lient au rré du champ électrique F^2 l'intensité et le déplacement des compontes interdites ; il est maintenant nécessaire de connaître le champ ectrique.

1° LA RÉPARTITION DE HOLTSMARK [1]. — Dans un tube à décharge ntenant de l'hélium le champ électrique est dû aux ions et élec-

(1) L'étude de la répartition de Holtsmark est exposée dans les mémoires iginaux de cet auteur et aussi dans un article de S. Chandrasekhar (22).

trons, les molécules instables d'hélium étant rares ; Holtsmark (16) a étudié la fonction de probabilité du champ électrique en supposant les charges électriques réparties au hasard. Le calcul, compliqué, donne :

$$W(F)dF = [2/\pi\beta)\int_0^\infty (\exp - (x/\beta)^{3/2})x \sin x dx] d\beta$$

et les deux développements :

$$\left.\begin{aligned} W(F)dF &= (4/3\pi).\beta^2.d\beta.(1 - 0{,}4628\beta^2 + 0{,}1227\beta^4 \\ &\qquad - 0{,}02325\beta^6 + \ldots) \\ \text{et :}& \\ W(F)dF &= (d\beta/\pi\beta^{5/2}).2{,}350.(1 + 5{,}106.(1/\beta^{3/2}) \\ &\qquad - 7{,}4375.1/\beta^3 + \ldots) \end{aligned}\right\} \text{(II.C.1}$$

avec :

$$\beta = F/F_n \qquad \text{et} \qquad F_n = 2{,}61.N^{2/3}.\varepsilon$$

N étant le nombre de particules, de charges ε, par centimètre cube.

On peut établir, par des considérations élémentaires, quelques formules simples qui seront utilisées par la suite.

Supposons que toutes les particules chargées soient des électrons ou des ions monovalents de charge ε. Considérons une sphère de volume V contenant NV particules et étudions le champ électrique au centre de cette sphère.

La probabilité pour qu'une quelconque des particules soit comprise entre les sphères de volume v et $v + dv$ est :

$$\left.\begin{aligned} dv/V &= (1/V).(4/3).\pi.dr^3 \\ &= (1/V).(4/3).\pi.\varepsilon^{3/2}.d(f^2)^{-3/4} = (\pi.\varepsilon^{3/2}/V)(f^2)^{-7/4}df^2 \end{aligned}\right\} \text{(II.C.2}$$

r étant le rayon de la sphère et f le champ au centre dû à la particule. La probabilité pour qu'il n'y ait aucune particule dans la sphère de volume v est $[(V - v)/V]^{NV}$, expression qui tend vers : $\exp[-Nv$ quand V tend vers l'infini.

La probabilité pour qu'aucune particule ne donne un champ carré supérieur à f^2 est alors :

$$\exp(-(4/3).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}). \qquad \text{(II.C.2}$$

La probabilité pour que la particule la plus proche donne un champ dont le carré soit compris entre f^2 et $f^2 + df^2$ est donc :

$$\left.\begin{aligned} p(f^2)df^2 &= \frac{d}{df^2}\exp[-(4/3).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}].df^2 \\ &= \pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f_2)^{-7/4}.\exp[-(4/3).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}]df^2 \end{aligned}\right\} \text{(II.C.3}$$

Lorsque f^2 est grand le champ des autres particules devient négligeable, le carré du champ total F^2 diffère peu de f^2 et les deux fonctions de probabilité se confondent. Hulburt (15) a effectivemen

mployé cette première approximation pour rendre compte de l'élar-
issement des raies de l'hydrogène. Avant lui Jeans (23) et Hertz (23) vaient établi des formules équivalentes aux formules (II.C.2) et I.C.3).

Soient maintenant $f_1, f_2, \ldots, f_i, \ldots, f_{NV}$ les valeurs absolues des hamps produits au centre d'une sphère de volume V contenant NV articules en désignant par $u_{i,j}$ le cosinus de l'angle des champs f t f_j, on a :

$$F^2 = \sum_i f_i^2 + 2\sum_{i,j} u_{i,j} f_i, f_j \qquad \overline{F^2} = \sum_i f_i^2$$

n désignant par $p(f_i^2)df_i^2$ la probabilité pour que le carré du champ e la $i^{\text{ème}}$ particule soit compris entre f_i^2 et $f_i^2 + df_i^2$, on a, d'après II.C.2) :

$$\int_{f_i^2=(16/9)\pi^2.\varepsilon/V^2}^{f_i^2=f^2} \overline{F^2}.p(f_1^2) \ldots p(f_i^2) \ldots p(f_{NV}^2)df_1^2 \ldots df_i^2 \ldots df_{NV}^2$$
$$= 4\pi.N.[(f^2)^{1/4} - \varepsilon^{1/2}.(4\pi/3V)^{1/3}][1 - (4/3V).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}]^{NV}$$

n faisant tendre V vers l'infini, il vient :

$$\left.\begin{aligned} \overline{F^2}(<f^2) &= \int_{F^2=0}^{F^2=\infty}\int_{f^2=0}^{f^2=f^2} F^2.P(f^2, F^2)df^2.dF^2 \\ &= 4\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{1/4}\exp[-(4/3).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}] \end{aligned}\right\} \quad \text{(II.C.4)}$$

ù $P(f^2, F^2)df^2.dF^2$ est la probabilité pour que le carré du champ total oit compris entre F^2 et $F^2 + dF^2$, et le carré du champ de la parti-
ule la plus proche entre f^2 et $f^2 + df^2$. On peut calculer de la même açon :

$$\left.\begin{aligned} \overline{F^4}(<f^2) &= [(4/5).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{5/4} \\ &\quad + (64/3).\pi^2.N^2.\varepsilon^3(f^2)^{1/2}]\exp[-(4/3).\pi.N.\varepsilon.^{3/2}.(f^2)^{-3/4}) \\ \overline{F^6}(<f^2) &= [(4/9).\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{9/4} + 16\pi^2\ N^2\ \varepsilon^3.(f^2)^{3/2} \\ &\quad + 128\pi^3.N^3.\varepsilon^{9/2}.(f^2)^{3/4}]\exp[-4/3)\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}] \\ \overline{F^8}(<f^2) &= \Big[\frac{4}{13}.\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{13/4} + \frac{13\,183}{1\,125}\pi^2.N^2\ \varepsilon^3.(f^2)^{10/4} \\ &\quad + \frac{640}{3}\pi^3.N^3.\varepsilon^{9/2}.(f^2)^{7/4} + \frac{2\,650}{3}.\pi^4.N^4.\varepsilon^6.(f^2)\Big] \end{aligned}\right\} \quad \text{(II.C.4)}$$

En différenciant ces expressions par rapport à f^2 et en les divisant par :

$$\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}.\exp[-4/3)\pi.N.\varepsilon^{3/2}.(f^2)^{-3/4}]df^2,$$

qui représente la probabilité pour que le champ de la particule la plus proche soit compris entre f^2 et $f^2 + df^2$, on obtient la valeur

moyenne des quantités F^2, F^4, F^6... quand le champ de la particul
le plus proche est f^2, soit, pour les deux premières valeurs :

$$\left.\begin{aligned}\overline{F^2(f^2)} &= f^2 + 4\pi . N . \varepsilon^{3/2} . (f^2)^{1/4} \\ \overline{F^4(f^2)} &= f^4 + (172/15)\pi . N . \varepsilon^{3/2} . (f^2)^{5/4} + (64/3) . \pi^2 . N^2 . \varepsilon^3 . (f^2)^{1/2}\end{aligned}\right\} \quad \text{(II.C.4 } \textit{bis}$$

puis :

$$\left.\begin{aligned}\overline{(F^2 - f^2)} &= 4\pi . N . \varepsilon^{3/2} . (f^2)^{1/4} \\ \overline{(F^2 - f^2)^2} &= (52/15) . \pi . N . \varepsilon^{3/2} . (f^2)^{5/4} + (64/3) \pi^2 . N^2 . \varepsilon^3 . (f^2)^{1/2}\end{aligned}\right\} \quad \text{(II.C.4 } \textit{ter}$$

Si F^2 est suffisamment grand on peut confondre f^2 et F^2 et écrir
approximativement :

$$\int_0^{F^2} F^2 . P(F^2) dF^2 \sim 4\pi\ N . \varepsilon^{3/2} . (F^2)^{1/4}. \qquad \text{(II.C.5}$$

L'intérêt de cette formule approchée est de permettre d'effectuer, sous certaines conditions, les calculs d'intensite sans avoir à connaître la fonction de probabilité pour les faibles valeurs du champ.

2) Écarts entre le champ réel et le champ de la répartition de Holtsmark. — Dans la repartition de Holtsmark le champ électrique est en moyenne nul ; il n'en est pas de même dans un tube à décharge. le champ moyen possède une composante constante parallèle au tube (champ de la colonne positive) et une composante perpendiculaire au tube.

Le champ de la colonne positive est un champ très faible, dû à la différence de potentiel appliquée, il s'ajoute au champ de la répartition de Holtsmark sans modifier sensiblement celui-ci.

L'existence du champ transversal montre que les densités moyennes d'ions et d'électrons ne sont pas constantes dans le tube.

On sait qu'en général les parois du tube sont chargées négativement ; les ions étant, par suite, plus nombreux que les électrons dans le centre du tube. Si la densité totale des particules chargées reste à peu près constante, le champ transversal peut encore être considéré comme un champ faible, ne modifiant pas sensiblement la répartition de Holtsmark. Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée : dans le cas des faibles densités de courant, et des fortes pressions, les charges des parois provoquent une concentration de la décharge sur l'axe du tube ; par ailleurs, en présence d'un champ magnétique, les charges de parois peuvent donner lieu à des champs intenses et jouer un rôle plus important que le champ interionique proprement dit.

La répartition de Holtsmark suppose les particules ponctuelles, et admet, par suite, l'existence de champs infinis ; en fait la particule chargée la plus proche ne peut s'approcher de l'atome émetteur à des distances inférieures au rayon de l'atome, lorsque l'on emploie

les formules (II.C.4) il est facile de limiter le champ de la particule la plus proche. On ne connait naturellement qu'un ordre de grandeur du champ maximum f_m, mais cela suffit pour montrer que dans les applications qui vont suivre la correction est négligeable.

En supposant les charges réparties au hasard, on néglige leurs actions réciproques, qui sont pratiquement annulées par leur dilution parmi les atomes neutres.

Dans tout ce qui précède on a considéré le champ électrique en un point quelconque de la colonne positive, un atome excité n'est pas un point quelconque : s'il a été excité par un électron il reste, en effet, soumis au champ de cet électron. La vitesse de l'électron est en général faible car la probabilité d'excitation par un électron possède un maximum pour des valeurs de son énergie peu supérieures à l'énergie d'excitation (on ne possède pas de données précises à ce sujet).

Si on suppose que l'électron a abandonné toute son énergie cinétique au cours du processus d'excitation et qu'il est soumis au champ de la colonne positive X, au bout d'un temps t, la distance x de l'électron à l'atome et le champ f de l'électron sur l'atome sont :

$$x = \frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon}{m}\,t^2 \qquad f = \frac{4m^2}{X^2\varepsilon t^4} \quad (m = \text{masse de l'électron})$$

En général, ce champ devient petit par rapport à celui de la répartition de Holtsmark au bout d'un temps très inférieur à la durée de vie moyenne de l'atome excité et son effet est négligeable, ceci d'autant plus qu'il faudrait, en réalité, tenir compte de la vitesse relative initiale de l'électron par rapport à l'atome excité.

Toutefois, il est possible que le champ de l'électron excitateur joue un rôle dans le cas de décharges à très faibles densités de courant, sous faible pression, et dans le cas de décharges en haute fréquence où la période du champ appliqué est presque du même ordre de grandeur que la durée de vie.

D. Relations entre l'intensité des raies interdites et le nombre de particules chargées par unité de volume. — Si $i(F^2)$ est l'intensité d'une raie interdite dans un champ $\vec{F}$, $P(F^2)dF^2$ la probabilité pour que le carré du champ soit compris entre F^2 et $F^2 + dF^2$, l'intensité de la raie interdite entre les nombres d'onde $\nu(0)$ et $\nu(F^2)$ est :

$$i_{\nu(0)}^{\nu(F^2)} = \int_0^{F^2} i(F^2)P(F^2)dF^2. \qquad \text{(II.D.1)}$$

On peut donner une valeur approchée de cette expression sous certaines conditions.

Supposons qu'il existe des valeurs de F^2 qui soient assez grandes pour que la formule (II.C.5), soit valable, et assez petites pour que les

formules (II.B.3 *bis*) (II.B.6) le soient également (condition I), on a alors :

$$\left. \begin{aligned} \left(i_{\nu(0)}^{\nu(F^2)}\right)_m &= \frac{I.K_m}{(2l'+1).\delta^2} . 4\pi . N . \varepsilon^{3/2} . (F^2)^{1/4} \\ (i_0^d)_m &= \frac{I.K_m}{(2l'+1).\delta^2} . 4\pi . N . \varepsilon^{3/2} . \frac{d^{1/4}}{K_m^{\ 4}} . \delta^{1/4} \end{aligned} \right\} \qquad \text{(II.D.2)}$$

et pour l'ensemble des composantes :

$$i_0^d/I = 4\pi . N . \varepsilon^{3/4} . \delta^{-7/4} . \overline{K_m^{3/4}} . d^{1/4}. \qquad \text{(II.D.3)}$$

En désignant par $\overline{K_m^{3/4}}$ la valeur moyenne de $K_m^{3/4}$. Dans le cas où il y a un seul niveau perturbateur, du moment qu'il existe des valeurs du champ pour lesquelles la condition (I) est réalisée, on peut étendre le calcul de l'intensité à toutes les valeurs du champ plus grandes : en effet, on peut alors dans la formule (II.D.1) remplacer $P(F^2)$ par :

$$P'(F^2) = \pi . N . \varepsilon^{3/2} . (F^2)^{-7/4}.$$

Cette formule est en effet équivalente à la formule (II.C 5) pour les grandes valeurs du champ, tandis que pour les faibles valeurs du champ son emploi équivaut à celui de la formule (II.D.2) si la condition I est réalisée ; on obtient ainsi :

$$\left(i_{\nu\,0)}^{\nu(F^2)}\right)_m = \frac{1}{2l'+1} . \pi . N . \varepsilon^{3/2} . \int_0^{F^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{1+4K_m F^2/\delta^2}}\right)(F^2)^{-7/4} dF^2.$$

En posant :

$$x = 4K_m . F^2/\delta^2 = 4d.(d+\delta)/\delta^2$$

et en sommant les intensités des différentes composantes il vient :

$$i_0^d/I = \pi . N . \varepsilon^{3/2} . \delta^{-3/2} . \overline{K_m^{3/4}} . \mathfrak{J}(d/\delta) \qquad \text{(II.D.4)}$$

avec :

$$\mathfrak{J}(d/\delta) = \sqrt{2}\int_0^{(4d/\delta)(1+d/\delta)} (1 - 1/\sqrt{1+x}) x^{-7/4} dx \qquad \text{(II.D.4 \textit{bis})}$$

le calcul de $\mathfrak{J}(d/\delta)$ se ramène au calcul d'une intégrale elliptique, le tableau ci-dessous donne pour quelques valeurs de d/δ les valeurs de $\mathfrak{J}(d/\delta)$.

Tableau I

d/δ	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	2	∞
$4d.(d+\delta)/\delta^2$	0,44	0,96	1,56	3,0	4,76	8	24	∞
$\mathfrak{J}(d/\delta)$	2,31	2,47	2,72	2,92	3,04	3,20	3,34	3,5

La formule précédente n'est applicable que pour des valeurs faibles de l'intensité relative de la raie interdite. Pour obtenir une formule plus générale, on peut utiliser les formules de Holtsmark.

Le problème est théoriquement résolu par la formule :

$$\frac{i}{I} = \frac{1}{2l'+1} \sum_m \int^\beta \frac{d\beta}{\pi\beta} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+(4K_m/\delta^2)\,F_n^2 \cdot \beta^2}}\right) \cdot \int_0^\infty \exp\left[-(x/\beta)^{3/2}\right] x . \sin x . dx$$

dont l'utilisation pratique est très laborieuse.

Si on se borne au calcul de l'intensité relative totale dans le cas des intensités relatives faibles, on peut faire le calcul à l'aide des formules (II.C.4). On écrit :

$$(i_m)_{F^2=\infty, f^2=0}^{F^2=\infty, f^2=\infty} = \frac{1}{2l'+1} \int_{F^2=0}^{F^2=\infty} \int_{f^2=0}^{f^2=\infty} i_m . P(F^2, f^2) . dF^2 . df^2$$

on calcule d'abord $(i_m)_{F^2=0, f^2=0}^{F^2=\infty, f^2=X}$, où X, compris entre o et $\delta^2/4K_m$, est quelque peu arbitraire, mais peut commodément être pris égal à $\delta^2/16K_m$; le calcul se fait en développant i_m suivant les puissances croissantes de F^2 et en utilisant les formules (II.C.4).

On calcule ensuite :

$$(i_m)_{F^2=0, f^2=X}^{F^2=\infty, f^2=\infty} = \frac{1}{2l+1} \int_{f^2=X}^{f^2=\infty} i_m . p(f^2) . df^2 .$$

Pour cela, on développe en série de Taylor $i_m(F^2) = i_m(f^2 + (F^2 - f^2))$, on développe en série l'exponentielle dans $p(f^2)$, on utilise les formules (II.C.4 *ter*), puis on intègre. Si on veut pousser l'approximation assez loin, les calculs se compliquent rapidement, mais, en se bornant aux deux termes principaux, on trouve facilement :

$$(i/I)_0^\infty = 3{,}5\pi . N . \varepsilon^{3/2} . \overline{K_m^{3/4}} . \delta^{-3/2} + 16\pi^2 . N^2 . \varepsilon^2 . \overline{K_m^{3/2}} . + \dots \qquad \text{(II.D.4 } ter\text{)}$$

Dans les applications qui vont suivre, le second terme reste négligeable et il n'est pas nécessaire de calculer les termes suivants.

Champ équivalent. — On peut chercher quel est le champ constant qui, du point de vue des intensités des raies interdites, serait équivalent au champ interionique : dans le cas des faibles intensités on a :

$$3{,}5\pi . N . \varepsilon^{3/2} . \overline{K_m^{3/4}} . \delta^{-3/2} = \overline{K_m} . \delta^{-2} . F_e^2 .$$

D'où :

$$F_e^2 = 3{,}5\pi . N . \varepsilon^{3/2} . (\overline{K_n^{3/4}} / \overline{K_m}) . \delta^{1/2} . \qquad \text{(II.D.5)}$$

Dans le cas particulier où les différents K_m, non nuls, sont sensiblement égaux, on peut écrire approximativement :

$$F_e^2 \sim 3{,}5\pi . N . \varepsilon^{3/2} . \overline{K_m^{-1/4}} . \delta^{1/2} = (3{,}5\pi . N)^{4/3} . \varepsilon^2 (i/I)^{-1/3}. \quad \text{(II.D.6)}$$

On voit donc que le champ équivalent ne caractérise pas le champ interionique puisqu'il dépend de la transition considérée. On voit cependant sur la formule (II.D.6), que lorsque l'intensité relative varie entre 10^{-6} et 10^{-2}, le champ équivalent varie seulement entre 19 fois et 6 fois le champ normal de Holtsmark.

E. Application aux transitions $4^1F \rightarrow 2^1P$ et $4^1P \rightarrow 2^1P$. — 1) Pour la transition $4^1F \rightarrow 2^1P$, on a :

$$K_0 = 3{,}7 . 10^{-4} . 16 . 7 . 9/35 ; \quad K_1 = K_{-1} = 3{,}7 . 10^{-4} . 16 . 7 . 8/35 ;$$
$$K_2 = K_{-2} = 3{,}7 . 10^{-4} . 16 . 7 . 5/35$$
$$\overline{K_m^{3/4}} = 2{,}75 . 10^{-2} ; \quad \overline{K_m} = 0{,}83 . 10^{-2} ; \quad \overline{K_m^{3/2}} = 0{,}77 . 10^{-3}.$$

Pour la transition $4^1P \rightarrow 2^1P$, on a :

$$K_0 = 3{,}7 . 10^{-4} . 16 . 12 . 4/15 ; \quad K_1 = K_{-1} = 3{,}7 . 10^{-4} . 16 . 12 . 3/15 ;$$
$$K_2 = K_{-2} = 0$$
$$\overline{K_m^{3/4}} = 2{,}7 . 10^{-2} ; \quad \overline{K_m} = 0{,}95 . 10^{-2} ; \quad \overline{K_m^{3/2}} = 1{,}41 . 10^{-3}.$$

L'intervalle $\delta_{4P,4D}$ est bien connu et égal à 46,2 cm^{-1}, l'intervalle $\delta_{4F,4D}$ est beaucoup moins bien connu, la valeur 6,3 cm^{-1}, qui figure dans les tables de niveaux, est certainement trop grande ; Foster et P. Jacquinot donnent la valeur 5,6 cm^{-1}, le premier par extrapolation de clichés d'effet Stark, le second par observation de la raie P-F dans un tube à décharge alimenté en haute fréquence : cette valeur est probablement encore un peu trop grande et j'adopterai la valeur 5,5 cm^{-1}.

2) Mesures et résultats expérimentaux. — Les intensités relatives des raies P-F et P-P sont obtenues par la mesure des aires des courbes d'enregistrement.

La source utilisée est le tube alimenté en courant continu décrit au chapitre précédent. Pour obtenir des flux lumineux suffisants, il a été nécessaire d'employer des fentes nettement plus larges que la figure de diffraction (25 μ) : les largeurs des fentes étaient de 60 μ pour la raie P-F et de 150 μ pour la raie P-P.

Dans le cas des forts courants, la mesure de l'intensité relative de la raie P-F est faite en visant le tube en travers, et en éclairant la fente sur une longueur d'environ 30 mm. Dans le cas des courants faibles, l'intensité de la raie P-D est encore mesurée en visant le tube

en travers, mais l'intensité de la raie P-F est mesurée en visant le tube en bout, et en admettant que le rapport « bout/travers » déterminé par l'intensité de la raie P-F à fort courant, reste constant.

Pour la raie P-P, la méthode « bout travers » est toujours appliquée.

Pour la visée en bout on cherche à avoir beaucoup de lumière et non à avoir un faisceau géométriquement bien défini, pour cela on utilise le système de projection du petit tube (voir chapitre Ier, paragraphe C, 1. *f*).

Des expériences préliminaires ont montré que la raie P-D ne devait pas sensiblement être autoabsorbée dans les visées en travers.

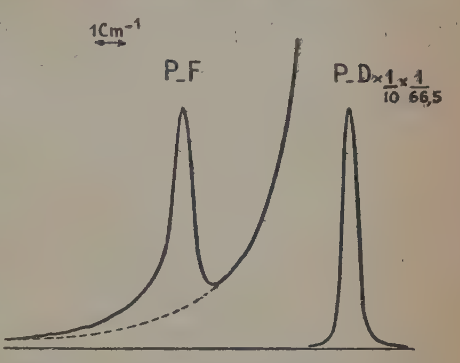


Fig. 11. — Reproduction à l'échelle 3/10 d'un enregistrement de la raie 2^1P-4^1F (tube vu en bout) et avec une sensibilité 10 fois moindre de la raie 2^1P-4^1D (tube vu en travers). Le tracé en pointillés représente le fond supposé dû à la raie P-D.

La principale difficulté provient du fond spectral. Pour la raie P-F le fond spectral est généralement moins intense que la raie, mais, sa pente étant importante, il est difficile de faire le partage des intensités entre la raie interdite et le fond. Pour la raie P-P, l'intensité relative du fond est beaucoup plus grande mais il est à peu près constant; étant donnée l'importance du fond par rapport à la raie, il est nécessaire de bien assurer la constance de la source; pour que les fluctuations de l'intensité autour de sa valeur moyenne ne faussent pas la mesure, les enregistrements sont faits avec une grande constante de temps (60 sec.) et doivent être très lents.

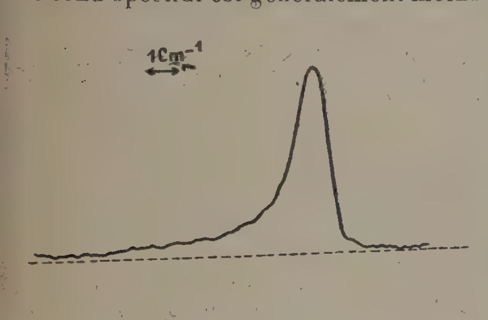


Fig. 12. — Reproduction à l'échelle 3/10 d'un enregistrement de la raie 2^1P-4^1P. Le tracé en pointillés représente le fond estimé.

Pour diminuer la correction de fond continu, il y a intérêt à mesu-

TABLEAU II

p		0,5		0,7		1,0								1,5		2,0
J		200	1 000	200	1 000	100	200	300	500	700	1 000	1 500	2 000	200	1 000	200
P-F	$10^4 . i/I$	1,25	5,6	2,3	8,9	1,25	2,7	4,6	8,4	11,2	14,5	20	26	3,9	17	8,7
	$10^{-12} . N$	0,61	2,75	1,15	4,4	0,61	1,3	2,25	4,1	5,5	7,1	9,8	12,5	1,9	8,3	4,25
P-P	$10^5 . i/I$	0,49	2,3					1,8	3,25		6,1	5,8				
	$10^{-12} . N$	0,7	3,3					2,6	4,6		8,7	8,3				

p		2,0	3,0									5,0		8,0		
J		1 000	50	100	200	300	500	700	1 000	1 500	2 000	200	1 000	200	500	1 000
P-F	$10^4 \, i/I$	19	2,2	4,9	9	11	16	21	23	35	44	10,3	24,5	9,7	21	29
	$10^{-12} . N$	9,3	1,1	2,4	4,4	5,4	7,8	10,5	11,5	17	21,5	5,0	12	4,75	10,5	14
P-P	$10^5 . i/I$	8,75			3,7		5,1		8,6				9,3			
	$10^{-12} . N$	12,5			5,3		7,3		12,0				13			

p = pression en millimètres de mercure ; J = courant en milliampères.

rer l'intensité dans une bande assez étroite, toutefois cette bande doit être large par rapport aux fentes. Pour cette dernière raison, on mesure pour la raie P-F une intensité voisine de l'intensité totale : soit $i_0^{0,5\delta}$, tandis que pour la raie P-P où δ est grand on mesure $i_0^{0,2\delta}$.

En portant les valeurs numériques données au début de ce paragraphe dans la formule (II.D.4) on obtient :

pour la raie P-F : $i_0^{0,5\delta} = 2{,}04 . 10^{-16}$ N ;

pour la raie P-P : $i_0^{0,2\delta} = 7{,}0 . 10^{-18}$ N.

Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Les valeurs de N obtenues à partir de l'intensité de la raie P-P sont, en moyenne, de 15 o/o supérieures à celles obtenues à partir de l'intensité de la raie P-F : il est peu probable que ce résultat soit dû uniquement à des erreurs expérimentales.

Les figures 13 et 14 représentent les variations du nombre N, de particules chargées par centimètre cube et des intensités relatives $(i/\mathrm{I})_{\text{P-F}}$ et $(i/\mathrm{I})_{\text{P-P}}$, la première en fonction du courant (pour les pressions de 1 et 3 mm. de mercure), la seconde en fonction de la pression (pour les courants de 1 et 0,2 ampère).

Pour la pression de 1 mm., le courant et la densité de particules chargées sont à peu près proportionnels, tandis que pour la pression de 3 mm., la densité de particules chargées varie moins vite que le courant.

La densité de particules chargées croît aussi avec la pression rapidement pour les faibles pressions lentement ensuite.

D'un point de vue qualitatif, le sens des variations s'explique aisément : on sait que dans une colonne positive la charge totale est sensiblement nulle, par suite la densité des électrons libres doit être la moitié de la densité totale de particules chargées. Lorsque le courant croît la vitesse moyenne des électrons suivant le champ doit peu varier (le champ de la colonne positive varie peu) et N doit en gros varier comme J.

Dans leur progression suivant la direction du champ, les électrons sont d'autant plus freinés par les chocs contre les atomes que ceux-ci sont plus nombreux, donc que la pression est plus forte ; aux fortes pressions le champ de la colonne positive croît nettement et atténue le ralentissement. Ajoutons qu'aux fortes pressions, et aux faibles courants, la décharge se concentre sur l'axe du tube, ce qui doit augmenter les densités de courant et de particules chargées.

Les résultats obtenus ne peuvent donner lieu à une vérification quantitative car les nombres de particules chargées par centimètre cube ne sont pas connus par ailleurs. Il existe au moins deux méthodes électriques permettant de mesurer la concentration des

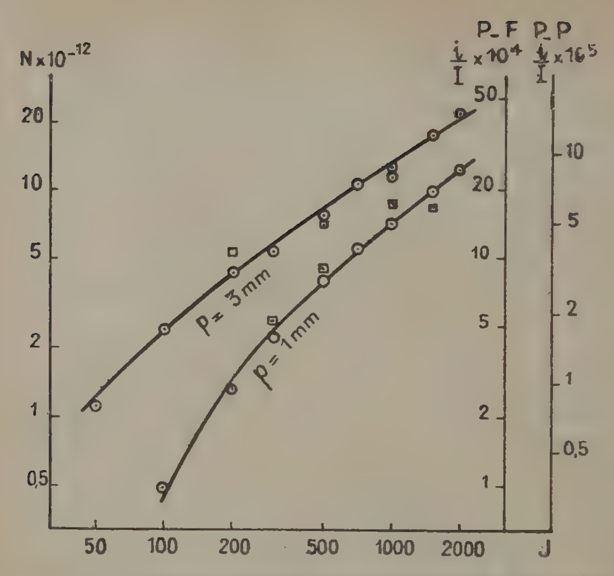


Fig. 13. — Les points entourés de cercles sont relatifs à la raie 2^1P-4^1F ; ceux entourés de carrés sont relatifs à la raie 2^1P-4^1P.

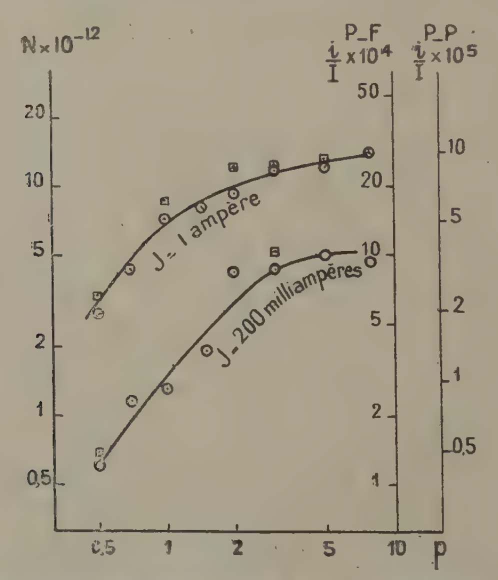


Fig. 14. — Les points entourés de cercles sont relatifs à la raie 2^1P-4^1F ; ceux entourés de carrés sont relatifs à la raie 2^1P-4^1P.

électrons, ce sont : la méthode des sondes de Langmuir et Mott (24) et la mesure de la conductivité pour les microondes (25), mais il n'existe pas dans la littérature de données numériques susceptibles d'être comparées aux données ci-dessus.

3° Vitesses de progression des électrons dans la direction du champ. — A partir du nombre N on peut déterminer les vitesses moyennes W_x, de progression des électrons suivant la direction du champ à condition de supposer que la décharge forme un plasma homogène ; on a alors :

$$(N/2).\varepsilon.(\pi/4).D^2.W_x = J.3.10^9$$

ou :

$$W_x = 1{,}6.10^{19}.J/ND^2$$

où J est le courant en ampères, le diamètre D est le diamètre du tube (6,8 mm.) si l'on suppose la densité de courant homogène, ou le diamètre de la partie lumineuse de la décharge si on suppose, au contraire, que tout le courant est concentré dans cette partie lumineuse.

Les valeurs de W_x calculées dans ces deux hypothèses figurent dans le tableau III, ainsi que les valeurs $W_x(\mathfrak{C})$ d'après Townsend et Bailey (26) (extrapolées pour $p = 1{,}5$ mm.). L'aspect de la décharge est celui d'un cylindre assez nettement délimité dont on mesure aisément le diamètre ou cathétomètre. Dans le tableau III figurent aussi les valeurs du champ de la colonne positive X ; étant donnée la grande longueur du tube employé, le champ de la colonne positive est simplement déduit de la tension totale entre électrodes, en admettant pour l'ensemble des chutes, cathodique et anodique, une valeur constante de 150 volts (pour une tension totale de l'ordre de 3 000 volts).

Les valeurs spectroscopiques diffèrent radicalement des valeurs de Townsend (rapports de 0,4 à 2,5 ou de 0,8 à 3,5 suivant l'hypothèse faite sur les densités de courant). Ce résultat n'est pas surprenant : les mesures de Townsend et Bailey ont été faites à des pressions supérieures à 240 mm., dans des conditions où les chocs sont purement élastiques ; au contraire dans la colonne positive les chocs de seconde espèce sont nombreux et la mobilité des électrons doit être plus grande. Partant d'une équation de Langevin : $\mu = 0{,}75\varepsilon l/m\bar{v}$ (ε, m, l et $\bar{v}$ étant : la mobilité, la charge, la masse, le libre parcours moyen et la vitesse moyenne de l'électron), Compton (27) a établi les deux formules :

$$\mu_1 = 0{,}707\sqrt{\frac{\varepsilon l\sqrt{f}}{mX}} \qquad \mu_2 = \sqrt{\frac{\pi}{2}\cdot\frac{\varepsilon.l}{m.X}},$$

Tableau III

Les valeurs des densités de particules chargées figurant dans ce tableau ne sont pas les valeurs expérimentales exactes mais des valeurs prises sur les courbes moyennes.

p	0,5		0,7		1,0								1,5		2,0
J	200	1 000	200	1 000	100	200	300	500	700	1 000	1 500	2 000	200	1 000	200
10^{-12}.N	0,61	3,1	0,95	4,6	0,59	1,4	2,4	4,0	5,3	7,0	9,8	12,5	2,4	8,9	3,2
X	9,8	9,8	9,8	9,45	10,55	9,8	9,7	9,6	9,45	9,3	9,1	8,9	9,8	8,7	10,5
D	6,3	6,45	6,25	6,45	6,0	6,2	6,25	6,25	6,3	6,45	6,45	6,45	6,2	6,45	6,0
$10^{-5}.W_x$ 1	115	110	73	75	59	49	43	43	46	49	53	55	29	39	22
$10^{-5}.W_x$ 2	130	125	86	84	76	60	51	51	53	55	59	62	35	43	28
$10^{-5}.W_x(\mathfrak{T})$													41	36	32

p	2,0	3,0									5,0		8,0		
J	1 000	50	100	200	300	500	700	1 000	1 500	2 000	200	1 000	200	500	1 000
10^{-12}.N	10	1,2	2,4	4,2	5,7	8,0	10	12,5	17	21	4,9	13	5,2	10,5	14
X	8,7	13,0	12,3	11,3	10,9	9,9	9,6	9,3	9,2	9,1	12,0	10,2	14,1	12,5	11,1
D	6,3	5,05	5,5	5,8	5,8	5,9	6,0	6,0	6,1	6,1	5,3	5,5	5,1	5,3	5,5
$10^{-5}.W_x$ 1	35	14,5	14,5	16,5	18,5	21,5	24	28	30,5	33	14	26,5	13,5	16,5	25
$10^{-5}.W_x$ 2	40	26	22	22,5	25	29	31	35	38	41	23	41	24	27	38
$10^{-5}.W_x(\mathfrak{T})$	25,5	25,5	24	22	21	19	19	18	18	18	17	13	14	10,5	10

qui, dans le cas des grandes valeurs de X/p, donnent la mobilité, la première dans le cas de chocs élastiques, la seconde dans le cas de chocs totalement inélastiques.

Dans ces formules f est la fraction d'énergie perdue en moyenne par choc. Dans le cas de chocs parfaitement élastiques la valeur théorique de f est :

$$f = 2m/M \qquad \text{(M, Masse de l'atome)}$$

soit pour l'hélium :

$$f = 1/3660 = 2{,}73.10^{-4} \qquad \text{et} \qquad \mu_2/\mu_1 = 16.$$

Expérimentalement, d'après les travaux de Nielsen (28), la croissance de W_x en fonction de X/p serait (pour $X/p > 2{,}5$) beaucoup plus rapide que ne l'indiquent les mesures de Townsend, ceci dans les conditions expérimentales où les chocs de seconde espèce sont encore beaucoup plus rares que dans la colonne positive.

Le tableau III montre qu'aux forts courants la vitesse de progression des électrons croît avec le courant alors que le champ de la colonne positive décroît ; lorsque le courant augmente la proportion d'atomes excités augmente (surtout sur les niveaux supérieurs) les chocs de seconde espèce doivent devenir plus fréquents, et la mobilité doit croître et il n'y a donc là rien d'anormal. Par ailleurs les vitesses de progression ne décroissent que lentement avec la pression quand celle-ci dépasse 1 mm. : l'accroissement du champ de la colonne positive n'est pas une explication suffisante, car les valeurs des vitesses de progression s'écartent de plus en plus des valeurs de Townsend. Pour expliquer ce phénomène on peut invoquer la plus longue durée de vie des atomes métastables, qui atteignent difficilement les parois ; on peut aussi penser que les électrons de la partie non lumineuse, étant des électrons lents, donc d'après la formule de Langevin de grande mobilité, transportent une partie importante du courant.

Ces raisons ne sont pas probantes ; en tout cas l'examen grossier des intensités des differentes raies montre qu'aux fortes pressions l'intensité des raies de courtes longueurs d'ondes baisse rapidement avec la pression, la température électronique doit donc baisser rapidement, baisse qui compense partiellement celle du libre parcours moyen dans l'expression des mobilités par la formule de Langevin.

F. Conclusion. — La présence des raies interdites forcées dans un tube à décharge en courant continu est suffisamment expliquée par l'existence du champ interionique. Les intensités observées conduisent à des densités d'électrons qui, faute d'autres données, ne sont pas susceptibles de vérifications quantitatives, mais qui, en ce qui concerne les ordres de grandeurs et l'influence du courant et de la pression, sont conformes à ce que l'on doit attendre.

La mesure des intensités relatives des raies interdites est donc susceptible de fournir une méthode de mesure des densités d'électrons et, par suite, de leurs mobilités. La méthode globale employée est très grossière car elle suppose un plasma homogène ; pour obtenir de meilleures mesures, il faudrait déterminer la concentration d'électrons en fonction de la distance à l'axe, en visant en bout un tube relativement court et large, en utilisant un faisceau, peu ouvert et bien parallèle au tube ; les deux grosses difficultés dans une telle mesure seraient : la nécessité d'employer un récepteur très sensible, et la détermination du coefficient d'autoabsorption de la raie de comparaison.

Une autre application des raies forcées est la détermination des niveaux mais les niveaux ainsi déterminés sont déplacés. Si on néglige toutes les causes d'élargissement de la raie autres que le champ électrique, le maximum est pratiquement donné par le maximum de $F^2.P(F^2)$.

En utilisant les valeurs numériques des probabilités données par Chandrasekhar, on trouve que ce maximum correspond à une valeur du champ :

$$F_M = 2{,}05 F_N = 5{,}4 . N^{2/3} . \varepsilon .$$

Prenons par exemple le cas de la raie $4^1F \rightarrow 2^1P$ de l'hélium pour une pression de 0,5 mm. et un courant de 200 milliamperes, alors :

$$F_M = 0{,}22 \text{ U. E. S. G. G. S.}$$

et le déplacement moyen des composantes :

$$\frac{\overline{K_m}.F_M^2}{\delta} = 0{,}83 . 10^{-2} . (0{,}22)^2/5{,}5 = 0{,}72 . 10^{-4} . \text{cm}^{-1}$$

est tout à fait négligeable.

Le déplacement réel du maximum de la raie est beaucoup plus grand et est une conséquence de sa forme dissymétrique. Pour donner un ordre de grandeur, considérons simplement l'influence de la largeur de fente, en supposant négligeables toutes les autres causes d'élargissement : en supposant le champ interionique suffisamment faible pour que la formule (II.D.3) soit applicable, cette formule montre immédiatement que le maximum est déplacé d'une quantité égale à la demi-largeur de fente, ceci même si le champ interionique est très faible.

Les différentes causes d'élargissement empêchent aussi d'atteindre effectivement la forme de la fonction de probabilité ; la forme des raies observées est en gros conforme à ce que l'on doit attendre.

CHAPITRE III

Effet Zeeman des raies forcées de l'hélium.

L'étude de l'influence de la densité de courant et de la pression sur l'intensité relative d'une raie interdite permet, sans ambiguïté, de reconnaître un rayonnement forcé par le champ électrique. Ainsi que l'ont montré tout d'abord Ittmann et Brinkman (29), l'étude de l'effet Zeeman permet de parvenir au même résultat, car les règles de sélection pour le nombre quantique magnétique ne sont pas les mêmes pour les raies forcées que pour celles qui ne le sont pas.

Le principe du calcul des intensités des différentes composantes de la figure de décomposition magnétique, tel qu'on le trouve exposé dans les travaux de Segré et Bakker (30), n'est pas sensiblement différent de celui du calcul des intensités des raies interdites dans l'effet Stark. La différence essentielle provient de ce que, les axes étant déterminés par le champ magnétique et la direction d'observation, le champ électrique a une direction quelconque.

Dans un précédent article, j'ai montré avec P. Jacquinot que dans les tubes alimentés en haute fréquence, la décharge étant soit parallèle, soit perpendiculaire au champ magnétique, les figures de décomposition Zeeman des raies forcées de l'hélium sont tout à fait conformes à la théorie, si on admet que le champ électrique interionique a une probabilité beaucoup plus grande d'être perpendiculaire au champ magnétique que de lui être parallèle. Ce résultat est basé sur l'observation de plusieurs raies des types P-F, P-P, P-G ; Segré et Bakker (30) avaient obtenu un résultat tout différent en étudiant l'effet Zeeman d'une raie forcée du mercure, la source étant un arc parallèle au champ magnétique ; la figure obtenue était assez mal résolue, mais dans chaque polarisation dominait une composante non déplacée ; comme les composantes π et σ non déplacées sont dues respectivement aux composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au champ magnétique, ces composantes devaient être du même ordre de grandeur.

Il était donc intéressant d'observer l'effet Zeeman des raies forcées de l'hélium avec une décharge continue parallèle au champ magnétique ; le tube construit à cet effet a été décrit au chapitre premier. Les visées en travers étant seules possibles, on ne peut observer que les raies les plus intenses et en utilisant de fortes densités de courant. Il est nécessaire d'utiliser un champ magnétique plus intense que celui des expériences en haute fréquence. En effet, dès que le champ dépasse quelques milliers de gauss dans la partie du tube soumise au champ magnétique, celle-ci devient très peu lumineuse, la lumière

n'est plus émise que par un cylindre ayant un diamètre de l'ordre du millimètre et une brillance très faible et c'est seulement lorsqu'on fait croître le champ magnétique au-dessus d'une vingtaine de milliers de gauss, que le diamètre de la partie lumineuse et sa brillance, croissent progressivement ; pour des champs magnétiques de l'ordre de 30 000 gauss la brillance devient comparable à la brillance sans champ, mais la décharge n'emplit jamais tout le tube. Ce phénomène interdit l'emploi de champs magnétiques moyens ; les champs faibles ne sont pas non plus utilisables, car les figures Zeeman ne sont pas résolues. Dans ces conditions, il n'a été possible d'obtenir correctement par photographie que l'effet Zeeman de la raie de triplet $2^3P_{1,2}$-4^3F ($\lambda = 4\,469{,}99$ Å) ; dans les champs employés l'effet Paschen-Back est complet et la raie doit se comporter comme une raie de singulet. Toutes les composantes prévues par la théorie, dans un champ isotrope, sont observables. Cependant les intensités relatives des différentes composantes diffèrent des intensités théoriques (fig. 15). Il existe une dissymétrie dans les intensités, les composantes les plus proches de la raie intense ont des intensités plus fortes que celles qui correspondent à un saut quantique égal et de signe contraire ; cet effet est prévisible théoriquement, il provient de ce que les distances entre les différents sous-niveaux de la décomposition magnétique ne sont pas les mêmes et pour l'éliminer il suffit de faire la moyenne des intensités des composantes symétriques. On constate, en outre, que les trois composantes qui correspondent au triplet normal ont des intensités trop faibles : la composante ($\Delta m = 0, \pi$) semble légèrement moins intense que les composantes ($\Delta m = \pm 1, \pi$) et ($\Delta m = \pm 2, \sigma$), alors qu'elle devrait être plus intense dans le rapport 4/3 ; les composantes ($\Delta m = \pm 1, \sigma$) ont une intensité moyenne sensiblement égale à celle de la composante ($\Delta m = 0, \sigma$), alors que le rapport devrait être 3/2.

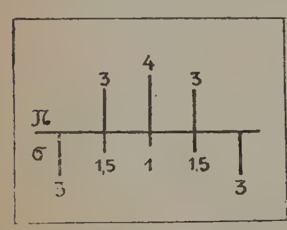


Fig. 15. — Décomposition Zeeman théorique d'une raie forcée du type P-F. Le champ interionique est supposé isotrope et le champ magnétique faible.

Les clichés ont été faits avec une pression de 2 mm. et un courant de 1,5 ampère, dans des champs de 24 500, 30 000 et 38 000 gauss. En dehors de la dissymétrie qui croît avec le champ magnétique les rapports d'intensités ne dépendent pas sensiblement de celui-ci.

Pour la raie 2^1P-4^1F ($\lambda = 4\,920{,}57$ Å), la sensibilité des plaques est faible, et, avec un temps de pose de 12 heures, seules les cinq composantes les plus intenses ($\Delta m = 0, \pm 1$ en π ; $\Delta m = \pm 2$ en σ) ont pu être observées et ont des intensités sensiblement égales, abstraction faite de la dissmyétrie ; les trois autres composantes étaient

au-dessous du seuil de sensibilité de la plaque. Il n'a pas été possible d'étudier d'autres raies forcées : les raies du type P-P sont trop faibles, et, pour $n > 4$, les raies du type P-F sont trop proches de leurs voisines intenses pour être étudiées dans les champs magnétiques forts.

Des enregistrements directs à la cellule photoélectrique, faits aussi bien sur la raie 2^1P-4^1F que sur la raie 2^3P-4^3F, ont confirmé et précisé les résultats obtenus par photographie. La figure 16 représente un enregistrement des composantes π de la raie 2^1P-4^1F dans un champ de 30 000 gauss. Les intensités des trois composantes sont entre elles à peu près comme : 1,5, 1, 0,6, alors que théoriquement elles devraient être entre elles comme : 1,1, 1, 0,5 ; l'intensité totale des composantes déplacées est 2,1 au lieu de 1,6. Si donc on admet que la composante non déplacée mesure le champ de la répartition de Holtsmark, les composantes déplacées doivent environ un quart de leur intensité à un champ électrique superposé à celui de la répartition de Holtsmark. Etant donnée la symétrie du tube, les charges des parois ne produisent pas de champ, le champ supplémentaire ne peut donc guère être attribué qu'à une charge d'espace : dans le champ magnétique, la colonne positive perdrait une de ses propriétés essentielles, qui est d'être électriquement neutre. Supposons la décharge limitée à un cylindre de rayon R, de l'ordre de 0,25 cm., et supposons constantes les densités : de particules chargées N, de charge électrique ρ, et d'atomes excités sur les différents niveaux ; l'équation de Poisson donne :

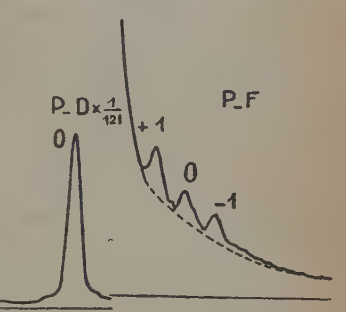


Fig. 16. — Composantes π de l'effet Zeeman de la raie 2^1P-4^1F. En pointillé le tracé approximatif du fond.

La raie 2^1P-4^1D est enregistrée avec une sensibilité réduite dans le rapport 1/121.

$$\frac{\partial F_r}{\partial r} = 4\pi . \rho \qquad F_r = 4\pi . \rho . r = 4\pi . N' . \varepsilon . r$$

N' étant la densité en particules de la charge d'espace soit, en désignant respectivement par N_e et N_i les densités d'électrons et d'ions :

$$N' = | N_e - N_i | \qquad \text{avec :} \qquad N = N_e + N_i.$$

En intégrant il vient :

$$\overline{F_r^2} = 16\pi^2 . N'^2 . \varepsilon^2 . R^2/3.$$

Par ailleurs pour un champ radial l'intensité relative de la raie interdite est :

$$\frac{i_r}{I} = \frac{K'}{\delta^2} \cdot F_r^2.$$

On voit, d'après la figure Zeeman aussi bien qu'en faisant un calcul direct, que, pour la raie considérée :

$$K' = \overline{K_m} \cdot 9/10.$$

Les intensités sont donc :
pour la répartition de Holtsmark :

$$i_H = I.3,5.\pi.N.\varepsilon^{3/2}.\delta^{-3/2}.\overline{K_m^{3/4}}$$

et pour le champ radial :

$$i_r = I.(9/10).\overline{K_m}.\delta^{-2}.16\pi^2.N'^2.\varepsilon^2.R^2/3.$$

L'intensité des composantes extrêmes étant les trois quarts de l'intensité totale, l'intensité due au champ radial est, d'après la mesure précédente : (1/3).(3/4) = 1/4 de l'intensité due au champ de la répartition de Holtsmark.

Les valeurs de $\overline{K_m}$ et $\overline{K_m^{3/4}}$ ont été données au chapitre précédent et on a :

$$\frac{N'^2}{N^2} = \frac{3,5.30}{16.9.\pi} \cdot \frac{i_r}{i_H} \cdot \left(\frac{\delta}{\varepsilon}\right)^{1/2} \cdot \frac{\overline{K_m^{3/4}}}{\overline{K_m}} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1}{N} = \frac{3,3.10^5}{N}.$$

La mesure de l'intensité relative ($i/I = 55.10^{-4}$) donne $N = 2,25.10^{13}$, d'où :

$$\frac{N'}{N} = 1,2.10^{-4}.$$

Il suffit donc d'un excès relatif très faible d'ions, ou d'électrons, pour expliquer l'anisotropie observée. L'examen des composantes σ n'apporte rien de plus, le fait le plus frappant, l'intensité trop forte de la composante non déplacée, n'est pas lié au champ radial, mais est dû, comme la dissymétrie d'intensité, au fait que l'écart Zeeman n'est pas négligeable par rapport à l'écart (4D, 4F).

L'hypothèse d'une charge d'espace est donc tout à fait susceptible d'expliquer les phénomènes observés. Naturellement, l'hypothèse de l'homogénéité de la colonne lumineuse n'est qu'une hypothèse de travail commode pour calculer les ordres de grandeur mais sans aucun fondement ; il n'est même pas certain que la charge d'espace ait un signe constant dans toute la partie lumineuse, les arguments que l'on peut donner en faveur d'un excès d'électrons, ou d'ions, sont trop faibles pour justifier une longue discussion. Le fait qu'un champ magnétique, même parallèle à la décharge, perturbe profondément

celle-ci n'a rien de surprenant car le mouvement de progression des électrons suivant la direction du champ est faible par rapport à leur mouvement désordonné. La perturbation invoquée pour expliquer l'anisotropie est au fond peu de chose en comparaison d'autres perturbations observables : il a déjà été parlé du régime de décharge très peu lumineux qui s'établit dans les champs moyens, et qui s'accompagne de l'émission d'un spectre continu et probablement d'un accroissement du champ interionique ; quelques observations qualitatives, faites par photographie à l'aide d'un petit spectrographe, sur la raie 2^1P-4^1P montrent l'existence d'un champ électrique très élevé pour les champs magnétiques qui correspondent au début du rétablissement de la luminosité du tube.

Par ailleurs, le champ magnétique accroît toujours fortement le champ électrique et modifie profondément les rapports d'intensités entre les différentes raies permises : les raies qui correspondent à des niveaux élevés sont fortement exaltées, certains rapports d'intensités sont multipliés par un facteur de l'ordre de 10, ces deux phénomènes sont probablement liés à un accroissement considérable de la température électronique.

Comme l'anisotropie observée dans le cas de la décharge continue parallèle au champ magnétique s'explique par un excès très faible de charges d'un signe, il n'est pas surprenant que l'on puisse observer des anisotropies beaucoup plus fortes. Dans le cas d'une décharge haute fréquence parallèle au champ magnétique, on observe un maximum de luminosité près des parois et non au centre du tube, mais l'anisotropie peut toujours s'expliquer par une charge d'espace.

Dans le cas d'une décharge perpendiculaire au champ magnétique il y a encore un maximum de lumière le long des parois, en outre, comme il n'y a plus de symétrie de révolution, les charges de parois peuvent. elles-mêmes, créer un champ électrique perpendiculaire au champ magnétique. En haute fréquence les raies interdites sont nettement moins larges qu'en courant continu : ce fait montre bien qu'en haute fréquence le champ électrique ne suit pas la loi de répartition de Holtsmark mais possède un maximum plus aigu.

L'étude de l'effet Zeeman permet d'étudier l'anisotropie du champ électrique interionique, mais le champ magnétique perturbe profondément la décharge et est responsable des anisotropies observées. Il serait intéressant d'étudier l'anisotropie du champ électrique en l'absence de champ magnétique : une légère anisotropie n'est pas exclue surtout dans le cas des fortes pressions où l'on a à la fois de fortes densités de charges et une concentration de la décharge. L'anisotropie peut en principe être étudiée en mesurant la polarisation globale des raies interdites, mais, en l'absence de champ magnétique, les différentes composantes de l'effet Zeeman sont confondues, et pour les raies du type P-F la méthode est peu sensible : le rapport

des intensités des deux polarisations, est pour les raies P-F, P-P, et S-S respectivement : 4/3, 34/13, 1/0 pour un champ électrique perpendiculaire à la direction d'observation ; il n'y a pas de polarisation si le champ électrique est isotrope ou parallèle à la direction d'observation. Pour mettre en évidence un champ radial superposé au champ de la répartition de Holtsmark, il faudrait faire les mesures en visant un tube en bout, la fente étant conjuguée d'un diamètre du tube, et utiliser un faisceau dont l'ouverture soit nettement plus petite que celle du tube, la méthode ne serait donc applicable qu'à des tubes de gros diamètres.

CHAPITRE IV

Composantes interdites forcées par le champ interionique dans l'effet Paschen-Back des raies de la série de Balmer.

A. Dans un champ magnétique suffisamment intense les raies de la série de Balmer subissent un effet Paschen-Back complet et se décomposent, par conséquent, en un triplet normal.

Expérimentalement, ce résultat fut établi par F. Croze (31) en 1912. Les expériences de Paschen et Back (32), faites à la même époque n'avaient pas conduit à un résultat aussi simple : outre des anomalies dans les écarts et les intensités, ces auteurs qui utilisaient un tube de Geissler perpendiculaire aux lignes de force du champ magnétique, observaient une forte dépolarisation de la composante centrale. Dans des conditions analogues, avec des tubes alimentés en haute fréquence, on peut aisément observer, non seulement la composante interdite ($\Delta m = 0, \sigma$), mais aussi les composantes interdites ($\Delta m = \pm 1, \pi$) et ($\Delta m = \pm 2, \sigma$).

L'apparition des composantes interdites et les autres anomalies sont des manifestations de l'effet Stark. Une décharge perpendiculaire au champ magnétique ne peut, en effet, se maintenir, surtout en basse fréquence, que si de fortes charges de parois, dues au soufflage par le champ magnétique, produisent un champ électrique suffisamment intense pour s'opposer à ce soufflage. Ce champ électrique, par rapport auquel le champ de la colonne positive est négligeable, est à la fois perpendiculaire à la décharge et au champ magnétique. Bohr (33) a montré, en 1917, qu'un tel champ doit provoquer l'apparition des composantes interdites observées et que leurs intensités doivent être proportionnelles au carré du module du champ électrique.

Dans les expériences de F. Croze, le tube à décharge traversait les pièces polaires et était parallèle au champ magnétique, il n'y avait

onc pas de champ électrique dû au soufflage et les composantes nterdites étaient inobservables. Cependant, même avec un tube à écharge parallèle au champ magnétique, le champ interionique hamp de la répartition de Holtsmark et éventuellement champ adial dû à des charges d'espace), doit forcer les composantes interites.

J'ai donc cherché à montrer qu'en utilisant des décharges suffisamment intenses les composantes interdites sont observables, et que urs intensités relatives sont conformes à la théorie.

Dans la répartition de Holtsmark, les champs électriques élevés nt des probabilités relativement grandes, et un calcul complet est ratiquement impossible; dans l'étude théorique qui va suivre le hamp électrique est supposé petit, et l'influence des champs électriques élevés ne sera étudiée que qualitativement et d'une façon ommaire.

B. Etude théorique de l'action d'un champ électrique faible et d'un hamp magnétique fort sur les raies de la série de Balmer. — Ce problème peut se traiter à l'aide de la mécanique ondulatoire à une onction d'onde, la structure fine n'intervenant pas. Le champ magnétique lève la dégénérescence par rapport au nombre quantique nagnétique m; les fonctions d'ondes sont caractérisées par trois ombres quantiques n, m, k, le système est dégénéré par rapport au ombre quantique k qui n'est pas précisé pour l'instant, mais est upposé être adapté à la perturbation, soit :

$$\vec{F} = \vec{i}.F_x + \vec{j}.F_y + \vec{k}.F_z$$

e champ électrique; le potentiel perturbateur est :

$$\varepsilon.\vec{F}.\vec{r} = \vec{P}.\vec{F} = \varepsilon(xF_x + yF_y + zF_z)$$

a fonction d'onde $\psi_{n,m,k}$ devient, en se bornant au premier terme erturbé :

$$\psi'_{n,m,k} = \psi_{n,m,k} + \sum_{n_1,m_1,k_1} \frac{(n_1, m_1, k_1 \mid \vec{P}.\vec{F} \mid n, m, k_1)}{E_{n,m,k} - E_{n_1,m_1,k_1}} \psi_{n_1,m_1,k_1}.$$

es seuls termes notables sont ceux pour lesquels $n_1 = n$.

En tenant compte des règles de sélection pour le nombre quantique magnétique, et en désignant par μH la différence des énergies correspondant à l'effet Zeeman, on a :

$$\psi'_{n,m,k} = \psi_{n,m,k} + \vec{F} \sum_{k_1} \pm \frac{(n, m \pm 1, k_1 \mid \vec{P} \mid n, m, k)}{\mu H} . \psi_{n,m\pm 1,k_1}.$$

2) Intensités. — Les éléments de matrices qui figurent dans l'expression ci-dessus n'ont pas de composante suivant oz (direction du champ magnétique), les intensités des composantes interdites ne dépendent donc pas de F_z et pour les calculer on peut supposer F nul; le champ électrique :

$$\vec{F}_\perp = \vec{i}F_x + \vec{j}F_y$$

ne lève pas la dégénérescence au premier ordre car :

$$(n, m, k \mid \vec{P}.\vec{F}_\perp \mid n, m, k_1) = 0.$$

Dans ces conditions il n'est pas nécessaire d'utiliser les fonctions d'ondes adaptées à la perturbation F_z (fonctions d'ondes calculées par Schrödinger et Epstein, (34) (35), les fonctions d'ondes caractérisées par les nombres quantiques n, m, l, permettent un calcul plus facile.

On calcule donc les intensités des différentes composantes à l'aide des fonctions d'ondes perturbées :

$$\psi'_{n,m,l} = \psi_{n,m,l} + \frac{\vec{F}}{\mu H}[(n, m-1, l+1 \mid \vec{P} \mid n, m, l).\psi_{n,m-1,l+1}$$
$$+(n, m-1, l-1 \mid \vec{P} \mid n, m, l)\psi_{n,m-1,l-1} - (n, m+1, l+1 \mid \vec{P} \mid n, m, l)\psi_{n,m+1,l+1}$$
$$-(n, m+1, l-1 \mid \vec{P} \mid n, m, l)\psi_{n,m+1,l-1}].$$

Si oy est la direction d'observation les intensités des composantes π et σ, dont l'une est permise et l'autre interdite, correspondant à un saut quantique : $n, m, l \rightarrow 2, M, L$ (série de Balmer), sont proportionnelles aux carrés des éléments de matrices :

$$(n, m', l \mid P_z \mid 2, M', L) \qquad \text{et} \qquad (n, m', l \mid P_x \mid 2, M', L)$$

où l'accentuation indique que ces éléments de matrices sont relatifs aux fonctions d'ondes perturbées.

On exprime ainsi les intensités au moyen d'éléments de matrices données par les formules bien connues suivantes [1] :

$$(n, l, m \mid \vec{P} \mid n', l-1, m \pm 1)$$
$$= \mp \frac{\varepsilon}{\sqrt{4l^2-1}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{(l \mp m)(l \mp m - 1)}.(\vec{i} \pm i\vec{j})R^{n',l-1}_{n,l}$$

$$(n, l, m \mid \vec{P} \mid n', l-1, m) = -\frac{\varepsilon}{\sqrt{4l^2-1}}.\sqrt{l^2-m^2}.\vec{k}.R^{n',l-1}_{n,l}$$

$$R^{n,l-1}_{n,l} = (3/2)a.n.\sqrt{n^2-l^2}$$

$$R^{n,1}_{2,0} = \frac{d}{n} \qquad R^{n,2}_{2,1} = \frac{2d}{\sqrt{3(n^2-4)}} \qquad R^{n,0}_{2,1} = \frac{d}{2\sqrt{3(n^2-4)}}$$

avec : $$d = a.2^{17/2}.n^{9/2}.(n^2-1)^{1/2}.(n-2)^{n-3}.(n+2)^{-n-3} \qquad \text{(IV.D.2}$$

[1] Voir par exemple : Condon and Shortley. *The theory of atomic spectra,* p. 63 et 132.

a étant l'unité atomique de longueur (rayon de la première orbite de Bohr).

Il n'est pas utile de reproduire les détails du calcul qui est long et ne présente aucune particularité intéressante. On trouve finalement, pour les intensités des différentes composantes :

$$\left.\begin{aligned}
i_{\pm 2,\sigma} &= \mathrm{C}.\,\frac{\varepsilon^4 . a^2\, d^2}{\mu^2 . \mathrm{H}^2}\Big[(\overline{\mathrm{F}_x^2} + \overline{\mathrm{F}_y^2})\Big(\frac{27n^2}{1\,600} + \frac{3}{4n^2} + \frac{3}{40}(n^2 - 4) \\
&\qquad + \frac{6}{5(n^2-4)} + \frac{9}{50}\cdot\frac{n^2(n^2-9)}{n^2-4}\Big) + \frac{33}{40}(\overline{\mathrm{F}_y^2} - \overline{\mathrm{F}_x^2})\Big] \\
i_{\pm 1,\sigma} &= \mathrm{C}\,\varepsilon^2 . d^2 .\Big(\frac{1}{6n^2} + \frac{1}{72(n^2-1)} + \frac{4}{9(n^2-4)}\Big) = \frac{\mathrm{I}_{0,\pi}}{2} \\
i_{\pm 1,\pi} &= \frac{\mathrm{C}.\varepsilon^4 a^2 . d^2}{\mu^2 \mathrm{H}^2}\Big[(\overline{\mathrm{F}_x^2} + \overline{\mathrm{F}_y^2})\Big(\frac{51n^2}{800} + \frac{3}{2n^2} + \frac{3}{40}(n^2 - 4) \\
&\qquad + \frac{6}{5(n^2-4)} + \frac{9}{50}\,\frac{n^2(n^2-9)}{n^2-4}\Big) + \frac{6}{5}(\overline{\mathrm{F}_y^2} - \overline{\mathrm{F}_x^2})\Big] \\
i_{0,\sigma} &= \frac{\mathrm{C}.\varepsilon^4 . a^2 d^2}{\mu^2 \mathrm{H}^2}\Big[(\overline{\mathrm{F}_x^2} + \overline{\mathrm{F}_y^2})\Big(\frac{267n^2}{800} + \frac{9}{10} + \frac{3}{2n^2} + \frac{n^2-1}{8} \\
&\qquad + \frac{1}{2(4n^2-1)} + \frac{n^2-4}{40} + \frac{2}{5(n^2-4)} + \frac{3}{50}\,\frac{n^2(n^2-9)}{n^2-4}\Big) \\
&\qquad + (\overline{\mathrm{F}_y^2} - \overline{\mathrm{F}_x^2})\Big(\frac{6n^2}{25} + \frac{33}{20} + \frac{n^2-1}{8} + \frac{1}{2(4n^2-1)} + \frac{n^2-4}{40} \\
&\qquad + \frac{2}{5(n^2-4)} + \frac{3}{50}\,n^2\,\frac{(n^2-9)}{n^2-4}\Big]\Big)
\end{aligned}\right\} \quad \text{(IV.D.3)}$$

Dans le cas d'un champ isotrope les termes en $\overline{\mathrm{F}_y^2} - \overline{\mathrm{F}_x^2}$ disparaissent, et on obtient pour les intensités des composantes interdites des raies H_α, H_β, H_γ :

$$\left.\begin{array}{llll}
 & \mathrm{H}_\alpha & \mathrm{H}_\beta & \mathrm{H}_\gamma \\
i_{0,\sigma} = & 20{,}2 & 79 & 230 \\
i_{1,\sigma} = & 5{,}15 & 33 & 99 \\
i_{2,\sigma} = & 3{,}25 & 25{,}5 & 81
\end{array}\right\} \mathrm{I}_0\left(\frac{\overline{\mathrm{F}_\perp^2}}{\mathrm{H}^2}\right)$$

où $\mathrm{F}_\perp$ est exprimé en volts par centimètre, H en gauss et où I_0 représente l'intensité de la composante π permise. Ces relations donnent les intensités des composantes interdites en fonction du champ carré moyen, dans le cas où la moyenne a un sens, et où l'on peut négliger les champs élevés. Dans le cas d'une répartition de Holtsmark on sait que $\overline{\mathrm{F}^2}$ est infini, le champ équivalent tel qu'il a été défini au chapitre II dépend de la transition considérée. S'il n'y avait qu'un seul niveau perturbateur, le champ équivalent devrait, pour les composantes correspondantes de H_β et H_γ, être à peu près inversement proportionnel à la racine sixième des intensités relatives observées, ou encore inversement proportionnel à la racine huitième des intensités théoriques pour un champ donné (cf. II.D) ; ce résultat, qui provient

essentiellement de la forme de la fonction de probabilité du champ doit subsister même dans les cas complexes; les champs équivalent calculés à partir des intensités des composantes de H_β doivent don excéder d'environ 15 o/o ceux calculés à partir des composantes de H en ce qui concerne les différentes composantes de H_β ou de H_γ, le écarts entre les valeurs du champ équivalent doivent être moindres car les différences d'intensités proviennent pour beaucoup du nombr des transitions possibles (en particulier la composante ($\Delta m = 0$) peu être à certains égards considérée comme double).

Si un champ radial est superposé au champ de la répartition d Holtsmark les écarts entre les champs équivalents pour H_β et H seront moindres; les formules (IV.D.3) montrent par ailleurs qu'un te champ aurait pour effet de renforcer les composantes ($\Delta m = \pm 1, \pm 2$ moins que les composantes ($\Delta m = 0$).

3° Déplacement des niveaux et élargissement des raies. — *a*) Pou étudier les déplacements des niveaux et les élargissements correspon dants des raies, il est commode d'étudier séparément les déplace ments dus à la composante, $\vec{F}_z$, du champ électrique parallèle a champ magnétique et ceux dus à la composante, $\vec{F}_\perp$, perpendiculair au champ magnétique.

b) *Elargissements par la composante* $\vec{F}_z$. — Les fonctions d'onde de Schrödinger et Epstein employées dans l'étude de l'effet Stark restent adaptées à la perturbation $\vec{F}_z$ en présence du champ magné

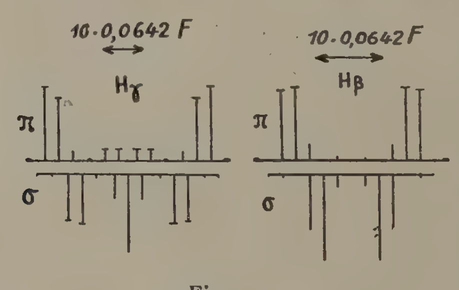


Fig. 17.

tique. Les composantes permises sont donc décomposées comme le composantes de même polarisation dans l'effet Stark en l'absence d champ magnétique; ces décompositions se traduisent par des éla gissements. La figure 17 représente d'après Schrödinger et Epstei les décompositions des raies H_β et H_γ les déplacements étant compté

multiples du déplacement élémentaire 0,0642.F_z (F_z étant exprimé kilovolts par centimètre).

Chaque composante permise est la superposition de plusieurs mposantes, la forme de chacune de ces composantes étant celle de la nction de probabilité de F_z. Cette fonction de probabilité est netteent différente de celle relative à F dont elle se déduit par :

$$P_z(F_z) = \int_{F=F_z}^{F=\infty} \frac{P(F)}{F_z}\, dF.$$

Elle possède un maximum pour $F_z = 0$.

A partir du tableau de valeurs numériques donné par Chandrakhar, on peut effectuer numériquement l'intégration, on trouve en rticulier que le champ dont la probabilité est moitié de la probalité à l'origine est environ égal à $1{,}4F_n$ où F_n est le champ normal Holtsmark.

L'examen des figures de décomposition montre immédiatement que s composantes de H_γ doivent être plus larges que celles de H_β et que s composantes π doivent être plus larges que les composantes σ. es largeurs de raies sont en principe calculables si l'on connaît la rme de la raie en dehors de l'effet Stark ; cette forme a une influence oindre pour les raies composées presque uniquement de compontes fortement déplacées. En ce qui concerne les composantes interites, les largeurs doivent être du même ordre de grandeur que pour s raies permises, toutefois il existe quelques différences : pour les mposantes ($\Delta m = \pm 2$) interviennent les niveaux ($m = \pm 3$) qui sont eu déplacés, par ailleurs, pour un champ F_z donné, l'intensité des ies interdites est proportionnelle à $\int i(F_\perp)P(F_\perp, F_z)dF_\perp$, quantité qui écroît moins vite que la quantité correspondante $P_z(F_z)$ relative aux ies permises, cette différence tend à élargir les raies interdites par pport aux raies permises.

c) *Elargissements du second ordre par la composante* $F_\perp$. — Les nctions d'ondes de Schrödinger et Epstein sont adaptées à une perrbation $\vec{F}$ quelconque en effet : d'une part, elles sont adaptées à la erturbation F_z, d'autre part, pour la perturbation $\vec{F_\perp}$ la partie n, $m = C^{tes}$) de la matrice des énergies ne comprend que des termes uls. La perturbation du second ordre est donnée par la formule assique :

$$\beta_2^{m,k} = \sum_{m',k'}^{m'=m\pm 1} \frac{(m, k \mid V \mid m', k')(m', k' \mid V \mid m, k)}{\pm \mu H}.$$

ette expression peut se calculer à l'aide des expressions analogues :

$$\beta_2'^{m,l} = \sum_{\substack{m'=m\pm 1\\ l'=l\pm 1}} \frac{(m, l \mid V \mid m', l')(m', l' \mid V \mid m, l)}{\pm \mu H}.$$

on trouve :

$$\beta_2^{\prime m,l} = \frac{\overline{F_\perp^2}}{\mu H} \cdot \frac{9}{8} \varepsilon^2 . a^2 . n^2 . m.$$

Cette relation étant indépendante de l les relations d'orthogonalité montrent que :

$$\beta_2^{mk} = \beta_2^{\prime ml} = \Delta E.$$

Le déplacement des niveaux (n, m) est indépendant de k (on peut aussi le démontrer en supposant indépendantes les perturbations $\vec{F}_z$ et $\vec{F}_\perp$); numériquement :

$$\Delta\nu = 4{,}4 . 10^{-5} (F_\perp^2/H) n^2 m \qquad (F_\perp \text{ en volts/cm.})$$

La composante π permise doit la majeure partie de son intensité à des composantes pour lesquelles $m = 0$ et n'est donc pratiquement pas élargies par $F_\perp$. Les composantes σ peuvent, au contraire, être élargie par $F_\perp$: si on suppose F_z et $F_\perp$ du même ordre de grandeur, les déplacements dus à F_z et à $F_\perp$ sont du même ordre de grandeur pour des champs de l'ordre de 10 000 volts/cm., l'élargissement est d'ailleurs dissymétrique.

En ce qui concerne les composantes interdites, on doit s'attendre à un élargissement plus important que pour les composantes permises parce que la probabilité de transition croît avec le champ électrique donc avec le déplacement, l'élargissement est dissymétrique (sauf pour $\Delta m = 0$), mais la dissymétrie doit surtout jouer loin du centre de la raie quand les déplacements dus à $\vec{F}_\perp$ deviennent grands par rapport à ceux dus à $\vec{F}_z$.

C. **Contrôle expérimental.** — L'effet Zeeman des raies H_α, H_β et $H\gamma$ a été étudié à l'aide du tube à décharge en courant continu décrit au chapitre premier, et qui a servi aux mesures du chapitre III.

Le tube était rempli de vapeur d'eau, au début de la décharge celle-ci était partiellement décomposée, et les mesures n'étaient faites qu'après avoir obtenu une certaine stabilisation.

La plupart des mesures ont été faites en utilisant le courant maximum dont on pouvait disposer soit 1,5 ampère. On verra ci-dessous que le champ magnétique et la pression n'ont pu varier que dans des intervalles très restreints (33 000 à 40 000 gauss, et 0,18 à 0,60 mm. de mercure).

Dans ces conditions toutes les composantes interdites prévues sont observables aussi bien par photographie que par enregistrements directs, mais les raies sont très larges et par suite les composantes interdites sont très mal séparées. En fait les composantes (Δm : ± 1, ± 2) de H_α ne se manifestent que par des points d'inflexion sur les

courbes d'enregistrements ; pour H_β et H_γ elles se manifestent suivant les cas : soit par des maxima, soit par des paliers, soit par de nettes déformations. Placées dans une région à peu près stationnaire, pour l'intensité de l'ensemble des composantes ($\Delta m = \pm 1$) permises, les composantes ($\Delta m = 0$) interdites donnent un maximum bien accusé,

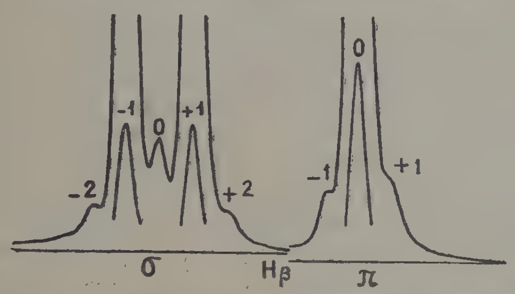


Fig. 18. — Reproduction d'un enregistrement de l'effet Zeeman de la raie H_β. Pour les composantes permises la sensibilité est divisée par 21.

mais l'intensité du maximum reste toujours inférieure au double de l'intensité des minima qui l'encadrent.

Les mesures sont pratiquement impossibles sur la raie H_α. Pour les raies H_β et H_γ, le partage des intensités entre les composantes

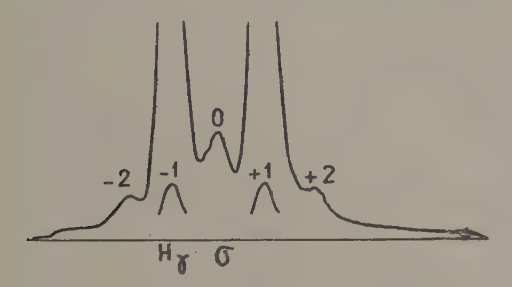


Fig. 19. — Reproduction d'un enregistrement de l'effet Zeeman de la raie H_γ (composantes σ).

Pour les composantes permises, la sensibilité est divisée par 81/8.

permises et interdites est très délicat ; si l'on se contente de donner aux pieds des raies permises des formes vraisemblables, on peut trouver pour les raies interdites des intensités allant du simple au double. L'arbitraire de la mesure est beaucoup réduit si l'on s'impose les conditions suivantes : les raies interdites doivent avoir des largeurs du même ordre de grandeur que les raies permises et doivent être à peu près symétriques dans leurs parties centrales ; les deux

composantes ($\Delta m = \pm 1$) permises doivent avoir même forme même loin du centre. Les deux premières de ces conditions sont grossièrement justifiées par l'étude sommaire des élargissements faite ci-dessus, il est d'ailleurs expérimentalement difficile d'attribuer aux raies interdites des largeurs nettement supérieures à celles des raies permises ; on ne voit guère de causes d'élargissement qui permettent de mettre en doute la validité de la dernière condition.

Il existe différentes causes d'erreur : dépolarisations et dichroïsme, baisse continue de la sensibilité de la cellule, baisse de la pression et variations dans la composition du mélange gazeux dans le tube. La dépolarisation, qui semble due surtout aux parois du tube, ne peut être entièrement évitée, et les mesures sur les composantes ($\Delta m = \pm 1$ et 0) doivent en être corrigées. La valeur de la correction de dépolarisation est déterminée à l'aide de la raie 5 015 Å de l'hélium, mais la valeur obtenue n'est pas très précise ; pour la raie H_α les corrections de dépolarisation seraient importantes, mais on a vu que les mesures sont déjà impossibles par ailleurs ; pour les composantes ($\Delta m = 0$) de H_β et H_γ la correction de dépolarisation est peu importante ; elle l'est beaucoup plus pour les composantes ($\Delta m = \pm 1$) mais reste acceptable étant donné le peu de précision que l'on peut, de toute façon, attendre des mesures.

On évite les erreurs dues au dichroïsme en rapportant les intensités des raies interdites à celles des raies permises de même polarisation. On annule pratiquement les erreurs dues aux variations de sensibilité, de pression et de composition, en prenant les moyennes des intensités des composantes symétriques.

Dans les tableaux ci-dessous sont données les intensités des différentes composantes interdites et les largeurs des raies permises pour une pression de 0,18 mm. de mercure et des champs de 39 000 et 36 500 gauss.

1° H = 36 500 gauss.

	H_α			H_β					H_γ					
	i_0	i_1	i_2	i_0	i_1	i_2	L_π	L_σ	i_0	i_1	i_2	L_π	L_σ	
	2 < < 8	très faibles		22,5	9,5	8,5			49	24,5	22			$\times 10^{-3}$ I
							0,82	0,77				1,05	0,87	cm^{-1}
$\left(\sqrt{\overline{F_\perp^2}}\right)$	365 < < 730			615	620	665			530	575	600			volts/cm.

2° H = 39 000 gauss.

	H_β					H_γ					
	i_0	i_1	i_2	L_π	L_σ	i_0	i_1	i_2	L_π	L_σ	
	17,5	8,0	5,1			38	19,5	15			$\times 10^{-3}$ I
				0,83	0,78				1,15	0,94	cm^{-1}
$\left(\sqrt{\overline{F_\perp^2}}\right)_e$	580	610	545			500	545	530			

Les valeurs des champs équivalents pour les différentes composantes sont du même ordre de grandeur ; conformément à la théorie, les valeurs des champs équivalents sont plus élevées pour H_β que pour H_γ et, en général, les composantes les plus intenses donnent les champs équivalents les plus faibles.

Le champ interionique E_i semble décroître un peu quand le champ magnétique augmente mais l'effet n'est pas très net : l'effet du champ magnétique n'a pu être étudié systématiquement, car pour les champs faibles les raies interdites deviennent inobservables, pour un champ de 33 500 gauss elles apparaissent encore très nettement, mais les intensités ne sont pratiquement pas mesurables

Les raies permises se classent d'après leurs largeurs dans l'ordre théorique, mais les différences de largeurs sont inférieures à ce que l'on pourrait attendre. Il semble que la composante axiale du champ interionique croisse avec le champ magnétique mais l'effet est faible.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence de grosses variations du champ interionique dues à la pression : il n'est en effet possible d'observer les composantes interdites que pour un intervalle réduit de pression. Pour une pression de 0,6 mm. de mercure, on trouve des valeurs des intensités des composantes interdites ($\Delta m = 0 \pm 2$) sensiblement égales à celles trouvées pour une pression de 0,18 mm., mais les mesures sont très imprécises (elles sont pratiquement impossibles sur les composantes $\Delta m = \pm 1$) ; un mélange de gaz rare et d'eau donne également des intensités du même ordre de grandeur. On constate un léger élargissement avec la pression, surtout sensible sur la composante π de H_γ, composante la plus sensible à l'élargissement par le champ axial.

Il était important de montrer que l'intensité relative des raies interdites dépend de la densité de courant.

Pour un courant de 250 milliampères, on trouve, en effet, des intensités nettement inférieures à celles trouvées pour un courant de 1,5 ampère, toutes choses égales d'ailleurs, seules les intensités des composantes interdites σ de H_β ont été mesurées, pour les composantes π la correction de dépolarisation devient trop importante. On constate également que les raies permises deviennent nettement moins larges.

H_β — 39 000 gauss — $p = 0,18$

	i_0	i_2		L_π	L_σ	
$i = 1,5$ A	17,5	5,1	$10^{-3}.I_0$	0,83	0,78	cm^{-1}
$i = 0,25$ A	5,4	1,8		0,63	0,62	

Les quelques mesures d'intensité précédentes permettent de conclure que les composantes interdites observées sont bien dues au

champ électrique des ions et des électrons qui conduisent le courant, il est d'ailleurs très possible que la répartition des charges diffère très sensiblement de la répartition de Holtsmark et que la colonne positive ait une charge d'espace. Le fait que, lorsque l'on augmente le champ magnétique, $\vec{E}_\perp$ décroît alors que $\vec{F}_z$ croît, est en faveur de cette hypothèse. On peut chercher un ordre de grandeur de la densité de charges en supposant que l'on a une répartition de Holtsmark. Considérons par exemple les mesures pour 39 000 gauss, 1,5 ampère, 0,18 mm. de mercure, et cherchons l'ordre de grandeur du champ normal de Holtsmark. A partir des intensités, on a trouvé un champ $\vec{F}_\perp$ équivalent d'environ 1,8 U. E. S. C. G. S. et on peut admettre un champ total équivalent d'environ $1,8 \times \sqrt{1,5} = 2,2$ U. E. S. C. G. S. Si les raies interdites étaient dues à un seul niveau perturbateur, étant données les valeurs des intensités relatives trouvées, ce champ devrait représenter environ 4 ou 5 fois le champ normal de Holtsmark ; en fait, le rapport est certainement plus faible, car pour les valeurs élevées du champ $\vec{F}_\perp$ le champ axial $\vec{F}_z$ a de fortes probabilités d'être élevé et les transitions interdites perdent leur signification ; une autre forme de raisonnement sommaire, qui consiste à identifier le champ équivalent au champ le plus probable, conduit à un rapport de 1,6 ; on peut donc admettre un champ de Holtsmark de l'ordre de 1 unité électrostatique C. G. S.

Pour déterminer le champ de Holtsmark à partir de la largeur des raies permises, il y a intérêt à ne considérer que la composante π de H_γ, qui est la plus sensible au champ axial et qui peut être assimilée à une seule composante déplacée de la quantité :

$$17.0,064.(3/10).F_z. \quad (F_z \text{ en U. E. S. C. G. S.})$$

La largeur de la raie étant de 1,15 cm^{-1} on trouve que le champ correspondant est d'environ 1,75 U. E. S. C. G. S., on sait par ailleurs que le champ axial dont la probabilité est moitié de la probabilité des champs nuls est environ 1,4 fois le champ normal de Holtsmark, ce qui conduit à un champ normal de 1,2 U. E. S. C. G. S., valeur qui doit être trop grande, car les causes d'élargissement autres que l'effet Stark linéaire ont été négligées.

On peut donner un ordre de grandeur de N en écrivant :

$$F_N = 2,61 N^{2/3} \varepsilon = 1$$

d'où :

$$N = \left(\frac{1}{2,61.4,77}\right)^{3/2}.10^{15} \sim 2.10^{13}.$$

CHAPITRE V

Sur les raies d'intercombinaison de l'hélium.

On connaît de nombreuses raies d'intercombinaison dans les spec-
es des éléments lourds de la seconde colonne du tableau de Mende-
eff, on en connaît beaucoup moins dans les spectres des éléments
gers de cette colonne.

En ce qui concerne l'hélium, Lyman (36), le premier, observa une
ie d'intercombinaison : la raie $1^1S_0 - 2^3P_1$ (591,6 Å) ; en 1939,
. Jacquinot observa plusieurs raies d'intercombinaison dans le
ectre visible. Plusieurs raies d'intercombinaison qui ne sont pas
gnalées dans la publication citée ont été par la suite observées par
t auteur (2). Ces raies sont du type P-D. J'ai cherché à observer les
ies d'intercombinaison des types S-P et P-S, mais ne les ai jamais
servées, même avec de fortes surexpositions : elles sont certaine-
ent beaucoup plus faibles que les raies du type P-D.

Comme elles ne sont pas provoquées par des champs extérieurs,
s transitions d'intercombinaison ont naturellement des probabilités
nstantes ; les valeurs de ces probabilités doivent donc être des don-
ées très utiles pour l'étude précise du couplage, mais il est néces-
ire de savoir quel est le mode de rayonnement : l'étude de l'effet
eeman permet d'éclaircir ce dernier point. C'est seulement sur la
aie $2^3P_{1,2} - 3^1D$ (5 074,48 Å) que la probabilité de transition a pu
re mesurée et l'effet Zeeman étudié.

2) Mesure du rapport de probabilité des transitions. — *$3^1D \rightarrow 2^3P_{1,2}$
5 874,48 Å) et $3^1D \rightarrow 2^1P$ (6 678,149 Å).* — Les deux raies considé-
ées ayant même niveau de départ, le rapport des probabilités de
ansition se déduit immédiatement du rapport des coefficients
émission. Pour observer commodément la raie d'intercombinaison,
est nécessaire d'observer un tube en bout, la raie permise est dans
s conditions fortement autoabsorbée, aussi l'observe-t-on en visant
tube en travers, la méthode est donc exactement la même que celle
diquée au chapitre II.

Dans les mesures du chapitre II, on avait admis que la raie
$^1P - 4^1D$ n'était pas autoabsorbée en travers ; la même hypothèse
e peut être admise pour la raie $2^1P - 3^1D$ plus intense. Burger et
an Cittert (37) ont étudié l'autoabsorption de cette raie ; ils ont
ouvé, pour une densité de courant de 0,6 ampère/cm², et une pres-
ion de 12 mm. de mercure, un coefficient d'absorption central égal
30 ; ceci correspond pour 7 mm. d'épaisseur à un coefficient d'auto-

absorption global de 10. Quelques mesures assez grossières, faites avec le tube utilisé, en employant des mesures sur plusieurs longueurs, ont indiqué des nombres nettement plus faibles ; mais la méthode n'était pas suffisamment au point pour donner une mesure réelle. Dans ces conditions, j'ai déterminé le produit du rapport des probabilités de transition par le facteur d'autoabsorption, et cherché comment ce produit varie avec le courant. Pour déterminer ce produit on mesure les aires des courbes d'enregistrement, pour la raie interdite et pour la raie permise, et les déviations données par la lampe à ruban de tungstène pour les mêmes longueurs d'ondes. Désignons par U les étendues des faisceaux admis dans le spectrographe, par T les coefficients de transmission, par B les brillances spectrales : les lettres L. B. T. en indice, indiquent que ces quantités sont relatives : à la lampe, au tube visé en bout, ou au tube visé en travers. Soient par ailleurs $\frac{dx}{d\lambda}$ la dispersion du spectrographe, L_2 la largeur de la fente de sortie, $\sigma(\lambda)$ un coefficient de proportionnalité caractérisant la sensibilité de l'ensemble cellule-galvanomètre. Les déviations sont données par (cf. I.C.2) :

$$D = T.U.l_2.B(\lambda).\sigma(\lambda) \Big/ \frac{dx}{d\lambda}$$

et à un déplacement dx dans le plan de la fente, correspond sur la courbe d'enregistrement un déplacement :

$$dX = \frac{dX}{dx} \cdot \frac{dx}{d\lambda} . d\lambda = C.d\lambda. \frac{dx}{d\lambda}$$

où $C = \frac{dX}{dx}$ est une constante pratiquement indépendante de la longueur d'onde.

L'aire de la courbe d'enregistrement d'une raie est donc :

$$A = \int D dX = C.T.U.l_2.\sigma(\lambda). \int B(\lambda) d\lambda$$

$\sigma(\lambda)$ étant pratiquement constant dans le petit intervalle spectral qui correspond à une raie.

Le quotient de l'aire d'une raie par la déviation donnée par la lampe à ruban de tungstène, pour la même longueur d'onde, est donc :

$$\frac{A}{D_L} = C. \frac{dx}{d\lambda} \cdot \frac{T}{T_L} \frac{U}{U_L} \cdot \frac{1}{B_L(\lambda)} \cdot \int B(\lambda) d\lambda.$$

Pour une raie non autoabsorbée, l'intégrale est proportionnelle au coefficient d'émission, tandis que pour une raie autoabsorbée, elle est proportionnelle au coefficient d'émission divisé par le facteur d'autoabsorption.

En définitive :

$$R' = \frac{A_B(5\,874)}{D_L(5\,874)} \Big/ \frac{A_T(6\,678)}{D_L(6\,678)} = \frac{\left(\frac{dx}{d\lambda}\right)_{5\,874}}{\left(\frac{dx}{d\lambda}\right)_{6\,678}} \cdot \frac{B_L(6\,678)}{B_L(5\,874)} \cdot C' \cdot \frac{e(5\,874)}{e(6\,678)} \cdot G_T(6\,678)$$

où C′ est une constante définie par les conditions géométriques et les coefficients de transmission (rapport des aires $\frac{A_B}{A_T}$ pour une même raie non autoabsorbée visée en bout et en travers) cette constante a été déterminée lors des mesures du chapitre II ($C' = 66{,}5$). Les dispersions ont été mesurées à l'aide de raies connues :

$$\left(\frac{dx}{d\lambda}\right)_{5\,874} = 0{,}29 \text{ mm./Å} \qquad \left(\frac{dx}{d\lambda}\right)_{6\,678} = 0{,}195 \text{ mm./Å}_0$$

le rapport des brillances de la lampe à ruban de tungstène résulte de sa température de couleur ; celle-ci n'a pas besoin d'être connue avec une grande précision, les deux raies étant dans la même région spectrale, il suffit donc d'utiliser un pyromètre à extinction de filament et les données numériques qui permettent de passer de la température de brillance à la température de couleur ($T_C = 2\,360°$). Enfin le rapport R des probabilités de transition est lié au rapport des coefficients d'émission par :

$$\frac{e(5\,874)}{e(6\,678)} = R \cdot \frac{5\,874}{6\,678} .$$

En définitive, on a :

$$RG = 4{,}65 \cdot 10^{-3}\, R'.$$

Le tableau suivant donne les résultats numériques :

TABLEAU IV

Courant en ampère	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,02	0,01
$\left(\frac{A}{D}\right)_{5\,874}$	10,4	6,7	3,2	0,90	0,35	0,136	0,063
$\left(\frac{A}{D}\right)_{6\,678}$	80	51	30	12,8	5,6	2,0	0,89
10^4.R. G.	6,1	6,1	5,0	3.25	2,9	3,2	3,25

La pression était de 1 mm. de mercure. La figure 20 montre un enregistrement de la raie d'intercombinaison, la forme de la raie n'est pas celle d'une raie forcée et l'accroissement du produit RG avec le courant doit être attribué à un accroissement de l'auto-absorption comme on devait s'y attendre. Le produit RG reste à peu près constant au-dessous de 0,1 ampère, résultat qui s'interprète en admettant que l'autoabsorption est alors négligeable. Dans ces conditions on peut admettre la valeur :

$$R = 3 . 10^{-4}$$

Ce résultat ne doit être considéré que comme un ordre de grandeur : les mesures d'intensités ne sont en effet pas très précises, surtout aux faibles courants, ce qui peut modifier quelque peu la conclusion sur l'autoabsorption, par ailleurs la détermination de la constante C′ n'est pas non plus très précise.

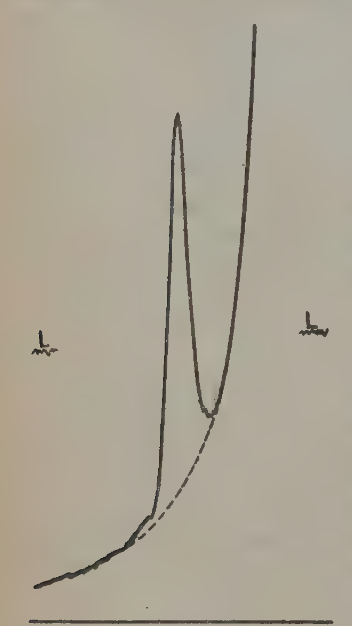


Fig. 20. — Reproduction d'un enregistrement de la raie $2^3P_{1,2}$-3^1D. Le tracé en pointillés représente le fond présumé dû à la raie intense voisine. L marques d'intensité de la lampe.

3° Intensité relative de la raie 2^1P-3^3D. — Il serait intéressant de déterminer le rapport de probabilités des transitions $3^3D \rightarrow 2^1P$ et $3^3D \rightarrow 2^3P$, rapport qui doit théoriquement être étroitement lié au précédent. Cette mesure n'a cependant pas été faite car elle nécessite une étude précise de l'autoabsorption de la raie permise (étude qui sera probablement faite ultérieurement) : la raie 2^3P-3^3D est en effet nettement plus autoabsorbée que la raie 2^1P-3^1D, surtout aux courants assez élevés qu'il est nécessaire d'employer pour mesurer l'intensité de la raie d'intercombinaison (faible sensibilité des cellules, nécessité d'une forte autoabsorption en bout pour atténuer le pied diffractionnel).

A défaut de la probabilité de transition, on peut mesurer l'intensité relative de la raie d'intercombinaison par rapport à la raie voisine (2^1P-3^1D).

La figure 21 représente un enregistrement de la raie 2^1P-3^3D pour un courant de 1 ampère et une pression de 1 mm. de mercure. La méthode de mesure est la même qu'au paragraphe précédent, mais la température de la lampe, et la dispersion de spectrographe, n'inter

viennent plus, étant donné que les deux raies ont pratiquement même longueur d'onde. La valeur de l'autoabsorption de la raie intense, visée en travers, est environ de deux d'après les mesures du paragraphe précédent.

On trouve ainsi pour la valeur de l'intensité relative :

$$\frac{i(2^1P\text{-}3^3D)}{i(2^1P\text{-}3^1D)} = 1{,}8.10^{-4}.$$

Si l'on pouvait admettre que les nombres d'atomes sur les deux niveaux 3^1D et 3^3D, très voisins, sont simplement proportionnels à leurs poids statistiques, on pourrait passer immédiatement du rapport des intensités au rapport des probabilités de transition ; avec la densité de courant relativement forte employée, il est probable que cette hypothèse n'est pas justifiée.

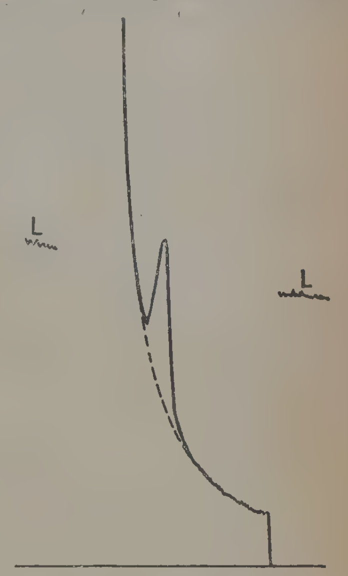


Fig. 21. — Reproduction d'un enregistrement de la raie 2^1P-3^3D. En pointillés le tracé présumé du pied de la raie intense voisine. L marques d'intensité de la lampe.

4° Effet Zeeman de la raie d'intercombinaison ($2^3P_{1,2}$-3^1D) (38). — L'étude de l'effet Zeeman d'une raie interdite permet souvent d'en déterminer la nature. Les raies interdites qui ne violent que la règle de sélection interdisant les intercombinaisons doivent normalement être dipolaires, et dues simplement au fait que cette règle n'est plus rigoureuse si l'on tient compte des interactions de spin. Ce point méritait toutefois d'être vérifié pour les raies d'intercombinaison de l'hélium.

L'étude de l'effet Zeeman de ces raies présente de sérieuses difficultés car elles sont très faibles et très voisines de raies intenses. Seule la raie jaune $2^3P_{1,2}$-3^1D (5 874,48 Å) voisine du groupe 2^3P-3^3D (5 875,96 Å-5 875,60 Å) a pu être étudiée. Quoique cette raie ne soit pas due au champ électrique, l'étude simultanée de l'effet Zeeman longitudinal et de l'effet Zeeman transversal permet d'éviter des ambiguïtés analogues à celles signalées pour les raies forcées de l'hélium (3). La décomposition transversale a été obtenue au moyen d'un tube de 150 cm. placé dans l'électro-aimant suivant une disposition décrite ailleurs (3). La figure observée, un quadruplet normal $\frac{(1)2}{1}$, est à peine résolue dans les champs employés (inférieurs à

7 000 gauss) mais la proximité de la raie intense voisine interdit l'utilisation de champs plus élevés. Les écarts qui ne peuvent être mesurés avec précision sont sensiblement ceux du quadruplet normal (1). La décomposition longitudinale pouvait difficilement être étudiée dans l'électro-aimant car, pour avoir une autoabsorption suffisante de la raie intense, il fallait viser en bout un tube suffisamment long placé parallèlement aux lignes de force. Le tube employé (longueur 50 cm., puissance consommée 750 watts) a été décrit ci-dessus (chap. Ier, D.3) il était placé dans un solénoïde donnant un champ de 7 000 gauss. Pour la valeur du champ magnétique utilisé les composantes sont à la limite de résolution, mais, en séparant les composantes circulaires de sens inverse à l'aide, d'une lame quart d'onde suivie d'un biréfringent, on peut mesurer l'écart des deux composantes observées. On peut ainsi conclure avec certitude que leur déplacement n'est pas double de l'écart normal, ce qui serait le cas pour une raie dipolaire ayant la décomposition transversale observée, et qu'il est, à la précision des mesures près, égal à l'écart normal, ce qui est le cas d'une raie quadrupolaire ayant la décomposition transversale observée.

L'effet Zeeman observé est donc tout à fait semblable à celui d'une raie de quadrupole ; même si l'on suppose l'existence de composantes faibles, non observées, et si l'on tient compte du peu de précision des mesures d'écart, la figure de décomposition ne peut être celle d'une raie de dipôle. Ce résultat est surprenant. En effet cette raie n'est interdite comme dipolaire que par la règle de sélection $\Delta S = 0$, qui n'est pas rigoureuse compte tenu des interactions de spin. Par contre elle est, comme quadrupolaire, interdite, en outre, par la règle des parités (qui dans ce cas est l'inverse de la règle de Laporte), règle qui n'est violée par aucune des raies quadrupolaires connues : Les raies quadrupolaires du plomb et des alcalins et la raie aurorale proviennent toutes de transitions entre termes de même parité, qu'il s'agisse ou non d'intercombinaisons. Quant aux raies d'intercombinaison d'effet Zeeman connu (comme certaines raies du mercure (39)) provenant de termes de parités différentes, elles sont dipolaires.

CONCLUSIONS

Les différents chapitres de ce travail ont une autonomie suffisante pour qu'aient pu être tirées des conclusions séparées ; je conclurai donc très brièvement :

(1) L'ensemble des niveaux $2P^{1,2}$ subit dans le champ employé un effet Paschen-Back complet.

Les méthodes d'étude des satellites faibles, mises au point au Laboratoire de l'Electro-Aimant, ont été appliquées à deux problèmes n'ayant entre eux que peu de liens théoriques mais qui font appel aux mêmes techniques.

1° L'étude des raies interdites forcées par le champ interionique, permet de conclure que, dans les cas les plus simples de décharge, les phénomènes observés sont bien expliqués en faisant intervenir uniquement le champ des particules chargées réparties au hasard (répartition de Holtsmark) tandis qu'en présence d'un champ magnétique les charges des parois peuvent jouer un rôle important. On peut conclure en outre que l'étude des raies forcées permet : d'une part, d'obtenir des données relatives à la décharge, d'autre part, de mesurer les énergies de certains niveaux, mais les méthodes sont d'application délicate.

2° Les résultats obtenus à propos des raies d'intercombinaison soulèvent de grosses difficultés théoriques. Malheureusement ces résultats sont peu précis et il y aurait lieu de les améliorer, mais pour la question délicate de l'effet Zeeman le problème est techniquement très difficile. Il y aurait lieu d'étendre les résultats obtenus en étudiant des raies d'intercombinaison dans les spectres des éléments légers de la seconde colonne.

Ce travail a servi en quelque sorte de banc d'essai pour les dispositifs d'enregistrement, à l'aide de la cellule photoélectrique, utilisés au Laboratoire et la précision des mesures pourrait à l'heure actuelle être améliorée, mais ceci ne changerait rien aux conclusions générales.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici mes remerciements à tous ceux qui, de quelque façon que ce soit, m'ont aidé dans ma tâche. Je dois remercier plus particulièrement :

d'une part, M. le Professeur A. Cotton sous la haute direction de qui j'ai travaillé et qui m'a permis d'utiliser les moyens exceptionnels dont le laboratoire lui est redevable ;

d'autre part, M. Pierre Jacquinot, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, qui m'a fait bénéficier de toute son expérience et de son aide matérielle et morale.

(Travail exécuté au Laboratoire du Grand Electro-Aimant de l'Académie des Sciences, Centre National de la Recherche Scientifique (Bellevue)).

BIBLIOGRAPHIE

1. Mrozowski. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1943, **15**, 153.
2. P. Jacquinot. — *C. R.*, 1939, **208**, 1896.
3. J. Brochard et P. Jacquinot. — *Ann. de Phys.*, 1945, **20**, 509.
4. P. Jacquinot. — *C. R.*, 1941, **212**, 539.
5. Condon and Shortley. — *The Theory of Atomic Spectra*, 97 et 102.
6. Ladenburg et Lévy. — *Zeits. für Phys.*, 1934, **88**, 461.
7. A. Couder et P. Jacquinot. — *C. R.*, 1939, **208**, 1639.
8. A. Couder. — *Bull. Soc. Franç. Phys.*, 1937, 995.
9. Hansen. — *Zeits. für Phys.*, 1926, **29**, 356.
10. G. Ribaud. — *Traité de Pyrometrie Optique*. Editions de la *Revue d'Optique*, 1931, 335.
11. P. Jacquinot et C. Dufour. — *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 1948, **2**, 91.
12. Stark. — *Ann. der Phys.*, 1914, **43**, 965.
13. Merton. — *Proc. Roy. Soc.*, 1915, **92**, 322.
14. Mlle Hanot. — *Journ. de Phys.*, 1928, **9**, 156.
15. Hulburt. — *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 24.
16. Holtsmark. — *Ann. der Phys.*, 1919, **58**, 577 ; *Phys. Zeits.*, 1924, **25**, 73.
17. Spitzer. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 699 ; 1939, **56**, 39.
18. Merton. — *Proc. Roy. Soc.*, 1918, **95**, 30.
19. J. Dewey. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 1108.
20. Foster. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **117**, 137.
21. Condon and Shortley. — *Loc. cit.*, 30 et 409.
22. Chandrasekhar. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1943, **15**, 2.
23. Jeans. — *Dynamical Theorie of Gases*, 1904, 28.
Hertz. — *Math. Ann.*, 1909, **67**, 387.
24. Langmuir et Mott-Smith. — *General Electric Review*, 1924, **27**, 449, 538, 616, 762, 810.
Tonk et Langmuir. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 877.
Killian. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1238.
25. Goldstein et Cohen. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 83.
26. Townsend et Bailey. — *Phil. Mag.*, 1923, **46**, 657.
27. Compton. — *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 333.
Langevin. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 1905, **5**, 245.
28. Nielsen. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 950.
29. Ittmann et Brinkman. — *Die Naturwissenschaften*, 1931, **19**, 292.
30. Segré et Bakker. — *Zeits. für Phys.*, 1932, **79**, 665.
31. F. Croze. — *C. R.*, 1912, **154**, 1410 ; 1912, **155**, 1607 ; 1913, **157**, 1061 — *Thèse*, 1913. — *Ann. de Phys.*, 1914, **1**, 35.
32. Paschen et Back. — *Ann. der Phys.*, 1912, **39**, 897.
33. Bohr. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1923, **35**, 275.
34. Schrödinger. — *Ann. der Phys.*, 1926, **80**, 437.
35. Epstein. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 695.
36. Lyman. — *Nature* (London), 1924, **113**, 785. — *Astrophys. Jour.*, 1924, **60**, 11.
37. Burger et Van Cittert. — *Zeit. für Phys.*, 1928, **51**, 638.
38. J. Brochard et P. Jacquinot. — *C. R.*, 1946, **223**, 507.
39. P. Jacquinot. — *Ann. de Phys.*, 1938, **9**, 236.

MESURE DE LA CONSTANTE GYROMAGNÉTIQUE DES ÉLÉMENTS FERROMAGNÉTIQUES ET DE QUELQUES ALLIAGES ISOÉLECTRONIQUES DU GROUPE DU FER

Par André J. P. MEYER
Institut de Physique,
Strasbourg

SOMMAIRE. — Dans une introduction on rappelle brièvement la définition du rapport gyromagnétique dont la connaissance permet de reconnaître par l'intermédiaire du facteur de Landé g, la nature de spin ($g = 2$) ou d'orbite ($g = 1$) des porteurs de moment effectifs dans un corps solide magnétique. On cite les différentes méthodes de mesure et les résultats expérimentaux antérieurs.

On expose ensuite les raisons de ce travail. Les mesures des facteurs de Landé des éléments ferromagnétiques ont été reprises pour essayer de lever le désaccord existant entre les résultats de Sucksmith, Chattock et Bates d'une part qui pour Fe, Co, Ni indiquent des facteurs de Landé égaux à 2, et Barnett d'autre part qui pour ces mêmes corps indique des facteurs de Landé qui oscillent autour de $g = 1,9$. Par la mesure des facteurs de Landé d'alliages à même nombre moyen d'électrons et de même structure (alliages isoélectroniques) mais de composition différente, on cherche à identifier la nature d'une partie du moment atomique de ces alliages, partie que R. Forrer et P. Taglang ont pu mettre théoriquement et expérimentalement en relation avec le point de Curie, c'est-à-dire l'énergie d'interaction. Ces mesures ont porté sur quatre alliages, isoélectroniques deux à deux. Les premiers alliages étudiés possèdent une densité électronique de 27 electrons par atome ; ce sont les alliages FeNi et (FeNi) — Co à 73.5 o/o at. de Co. Les seconds possèdent une densité électronique de 26,5 ; ce sont les alliages Fe^3Ni et FeCo. La connaissance du facteur de Landé de FeCo permet d'autre part de reconnaître la nature du moment atomique élevé de cet alliage dont le moment de 2,42 μ_B dépasse largement celui de la moyenne de ses deux constituants.

Les mesures ont été faites par la méthode de résonance d'Einstein-de Haas. On décrit le montage expérimental réalisé en insistant sur les difficultés rencontrées dont quelques-unes insurmontables rendent impossible la mesure de corps à grande dureté magnétique comme le cobalt. L'appareil a été mis au point de façon à atteindre une précision aussi élevée que possible. La précision obtenue est de l'ordre du pour cent pour une mesure individuelle. On expose ensuite le détail des mesures effectuées.

Pour tous les corps étudiés l'expérience fournit des facteurs de Landé qui dans les limites des erreurs semblent correspondre à des facteurs réels $g = 2,00$. On énonce enfin les conclusions qui se dégagent de ces résultats, d'une part pour l'étude des ferromagnétiques du groupe fer, cobalt, nickel en général, d'autre part pour celle des alliages isoélectroniques de ce groupe.

I. — Introduction.

L'ensemble des données numériques, déduites des expériences gyromagnétiques effectuées jusqu'à ce jour, a permis de distinguer l'électron tournant comme principal porteur de moment dans les éléments et alliages ferromagnétiques [1].

La difficulté des mesures et leur importance se trouvent à l'origine de nombreux travaux. Les premières expériences positives furent celles de Barnett (1), qui en 1914 réussit à mesurer le changement d'aimantation que subit un barreau de fer en rotation. Le phénomène inverse, rotation par variation d'aimantation, put être constaté en 1915 par Einstein et de Haas (2) et fut repris plus tard par différents auteurs (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

Sucksmith, Chattock et Bates (7, 8) attribuèrent au seul spin de l'électron les moments atomiques du fer et du nickel. Les travaux ultérieurs de Barnett (10, 11, 12) donnèrent pour les mêmes substances des résultats en léger désaccord avec ceux des chercheurs anglais et firent supposer pour celles-ci et pour un certain nombre d'alliages ferromagnétiques une faible participation de moment orbital au moment magnétique total. Une contribution importante du moment orbital ne put toutefois être constatée que pour la pyrrhotine mesurée par Cœterier (13, 14) en 1935.

Les résultats des différents auteurs sont donc peu concordants et les éléments atomiques porteurs de moment dans les ferromagnétiques ne sont pas connus avec certitude. Les nombres de Barnett, étayés par de nombreux travaux, ont cependant largement influencé les conceptions actuelles du ferromagnétisme. Ils ont été utilisés pour interpréter divers phénomènes, entre autres l'anisotropie magnétique et les moments fractionnaires.

Plus récemment, R. Forrer (15, 16), se basant sur les chiffres fournis par les expériences gyromagnétiques de Barnett, a tenté d'expliquer la différence des moments magnétiques observés pour des alliages de même densité électronique du groupe fer, cobalt,

(1) Pour une revue d'ensemble du sujet, voir par exemple :
S. J. Barnett. *Rev. Mod. Phys.*, 1935, **7**, 130.
Becker-Döring. *Ferromagnetismus*, 1939, 72.
L. F. Bates. *Modern Magnetism*, 1947, 202.

nickel. Des données précises sur les moments de ces alliages ont été fournies récemment par P. Taglang (17, 18).

Les hypothèses posées par R. Forrer à propos de ce problème, le désaccord subsistant entre Barnett et les chercheurs anglais nous ont porté à entreprendre les expériences gyromagnétiques qui font l'objet de ce travail.

Les résultats de ces mesures devant résoudre sans équivoque les problèmes posés, il fallait essayer d'atteindre le maximum de précision possible pour ces expériences. La mise au point du montage expérimental a été faite de façon à obtenir cette précision en une seule expérience. Ce procédé évite l'usage de moyennes portant sur un nombre élevé de mesures et n'éliminant pas les nombreuses erreurs systématiques qui peuvent affecter ces expériences.

Les mesures que nous allons décrire concernent les éléments ferromagnétiques, fer, cobalt, nickel, et deux séries d'alliages isoélectroniques de ces trois métaux.

II. — Considérations théoriques.

§ 1. Le rapport gyromagnétique. — Les phénomènes gyromagnétiques sont dus à l'existence d'une corrélation entre moment cinétique et moment magnétique d'une charge électrique en mouvement. Le moment cinétique :

$$\vec{j} = m(\vec{r} \wedge \vec{v})$$

d'un électron orbital, est lié à son moment magnétique :

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|}{2c}(\vec{r} \wedge \vec{v})$$

par le rapport :

$$\frac{\vec{j}}{\vec{\mu}} = -\frac{2mc}{|e|}$$

qui est constant et appelé rapport gyromagnétique. La valeur positive de ce rapport est usuellement désignée par le symbole ρ. Pour un électron tournant le même rapport est donné par :

$$\frac{\vec{j}}{\vec{\mu}} = -\frac{mc}{|e|}.$$

On peut réunir les deux cas en une seule formule en posant :

$$\frac{\vec{j}}{\vec{\mu}} = -\frac{2mc}{g|e|}$$

g étant le facteur de Landé. Pour un électron orbital $g = 1$. Pour un électron tournant $g = 2$. Si moment d'orbite et moment de spin agissent simultanément, g aura une valeur différente suivant le degré de contribution des deux moments au moment résultant total.

Nous rappelons que le facteur de Landé des électrons extérieurs d'un atome libre se calcule à partir des nombres quantiques J, L, S de ces derniers par la relation :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Pour un électron solitaire cette formule se réduit à :

$$g = \frac{l + 2s}{l + s}.$$

§ 2. **Les effets gyromagnétiques.** — La réalité du rapport gyromagnétique se traduit par deux effets principaux : l'effet Einstein-de Haas et l'effet Barnett. Le premier fait correspondre à une variation d'aimantation une variation du moment cinétique des porteurs élémentaires qui, transmise au réseau, se traduit par une variation de même grandeur, mais de signe contraire du moment cinétique de ceux-ci. Soit :

$$\delta J = -\delta \sum_i j_i = \rho\delta \sum_i \mu_i = \rho\delta M$$

si J et M représentent respectivement les moments cinétique et magnétique de tout le réseau.

Le second effet est l'inverse du premier. Une variation du moment cinétique du réseau est accompagnée d'une variation d'aimantation, les porteurs élémentaires se comportant comme autant de petits gyrostats. Ce phénomène s'explique aisément grâce au théorème de Larmor. D'après lui les équations de mouvement dans un système en rotation à une vitesse angulaire ω sont en première approximation identiques aux équations de mouvement dans le même système au repos et soumis à un champ magnétique :

$$H = \rho\omega$$

relation qui fournit directement ρ, d'où g, en fonction de la vitesse angulaire et du champ correspondant à l'aimantation atteinte.

On peut considérer comme variante de l'effet Barnett la méthode consistant à faire apparaître un changement d'aimantation axiale d'une tige soumise à un champ magnétique tournant à fréquence élevée dans un plan perpendiculaire à son axe. Les expériences de Fischer (19) et Barnett (20) n'ont cependant pas permis d'observer cet

effet. Auwers (21) a montré que cet insuccès pouvait être expliqué en admettant que les champs tournants utilisés, trop faibles, ne donnaient lieu qu'à des rotations de parois.

L'équivalence des deux méthodes principales décrites a été démontrée en théorie classique (22) et en mécanique quantique (23). La constante gyromagnétique déduite de l'effet Barnett doit être égale à celle déduite de l'effet Einstein-de Haas.

Pour nos mesures le choix de l'une de ces méthodes s'imposait. Nous n'avons pu retenir celle de Barnett parce qu'elle nécessite des tiges métalliques volumineuses dont la réalisation en alliages spéciaux eût été impossible au laboratoire. Restaient les différentes méthodes connues pour la mesure de l'effet Einstein-de Haas. Des essais préliminaires nous ont fait écarter la méthode balistique de Chattock et Bates (8). Il nous a en effet semblé difficile de mesurer avec précision la petite déviation que peut subir une tige magnétique dont on inverse une seule fois l'aimantation. Les oscillations parasites que subit la tige lors de cette inversion ne permettent pas une amplification correcte de la déviation. La méthode de résonance modifiée de Sucksmith et Bates (7) offre par la simplification des mesures un certain nombre d'avantages pourtant compensés par la difficulté d'éliminer des perturbations provenant des différents champs magnétiques en présence qui agissent sur le groupe de petits aimants horizontaux fixés sur l'axe du système oscillant. Nous avons finalement porté notre choix sur la méthode de résonance d'Einstein-de Haas, perfectionnée par Cœterier (13, 14), qui nous a semblé la plus apte à fournir la précision requise pour nos mesures.

§ 3. La méthode de résonance. — Cette méthode de mesure de l'effet gyromagnétique a été analysée en détail par Cœterier (13, 14) et Galavics (24). Nous n'en donnerons qu'une brève esquisse destinée à rendre compte d'une part de ses avantages, d'autre part des erreurs expérimentales à craindre.

Dans la méthode de résonance, une tige du métal à mesurer est suspendue axialement par un fil de torsion et son aimantation est périodiquement inversée au rythme de sa fréquence d'oscillation propre. Sous l'effet des impulsions gyromagnétiques successives dont elle est l'objet, la tige accomplit des oscillations d'amplitude croissante, jusqu'à atteindre un état stationnaire limite. Celui-ci, qui correspond à l'amplitude dite de résonance, dépend de l'importance du couple gyromagnétique et du coefficient de frottement du système. L'équation de mouvement de la tige oscillante sera donnée, si elle n'est sujette à aucune force perturbatrice, par l'équation :

$$I \frac{d^2\alpha}{dt^2} + f \frac{d\alpha}{dt} + c\alpha = \rho \frac{dM}{dt}$$

où I est le moment d'inertie de l'ensemble, f son coefficient de frottement, c la constante de torsion du fil de suspension et $\rho \frac{dM}{dt}$ le couple gyromagnétique appliqué au système lors de chaque passage à la position d'équilibre. L'amplitude angulaire α croît suivant une fonction exponentielle du temps t :

$$\alpha = \alpha_r\left(1 - e^{-\frac{\delta}{T}t}\right)$$

dans laquelle $\delta = \frac{f}{2I}T$ représente le décrément logarithmique du système de période T. On calcule facilement l'amplitude angulaire limite α_r atteinte à la résonance en remarquant qu'à la position d'équilibre l'énergie fournie par l'inversion des moments est entièrement dissipée par frottement. On obtient par simple intégration :

$$\alpha_r = \frac{4}{\pi}\frac{\rho M}{f}.$$

Le facteur numérique est celui du premier terme figurant dans le développement en série du moment de forme rectangulaire. Seul ce terme est à retenir puisque l'expérience est faite à la résonance. Par introduction du décrément logarithmique δ, accessible à la mesure, cette expression devient :

$$\alpha_r = \rho\frac{2MT}{\pi\delta I}$$

et permet le calcul de ρ ou de g à partir des données expérimentales.

Cœterier a pu obtenir ce résultat à partir de considérations énergétiques relatives au système en interaction, comprenant la bobine fixe et la tige en mouvement.

En présence de forces perturbatrices l'équation de mouvement et les conditions d'équilibre se modifient. Il est utile de se rendre compte exactement de leur effet et de leur importance. Le moment magnétique périodique peut être représenté par un terme :

$$M = M_0 \sin \omega t$$

proportionnel au terme fondamental du développement en série du moment. Le couple gyromagnétique est alors donné par :

$$\rho\frac{dM}{dt} = \rho\omega M_0 \cos \omega t = a \cos \omega t.$$

A ce terme s'ajouteront les forces perturbatrices périodiques qui comprennent en premier lieu :

1° le couple produit par l'action de la composante horizontale résiduelle du champ terrestre sur la composante horizontale du moment périodique de la tige;

2° le couple produit par l'action de la composante horizontale résiduelle du champ terrestre sur la composante horizontale du moment magnétique permanent de la tige. Celui-ci ne donne lieu qu'à un déplacement constant, généralement faible, de la position de repos du système ;

3° le couple produit par l'action du champ horizontal périodique de la bobine d'aimantation sur la composante horizontale du moment magnétique périodique de la tige. Ce couple est cependant de pulsation 2ω et reste donc sans influence ;

4° le couple produit par l'action de la composante horizontale du champ périodique de la bobine sur la composante horizontale du moment magnétique permanent de la tige.

Les couples cités sous 1 et 4 comprendront des termes de pulsation ω, si la commutation du champ n'est pas symétrique, ou n'a pas lieu lors du passage au zéro, ou encore si elle se fait avec un certain retard par rapport à celui-ci. Comme ces forces sont proportionnelles à $M_0 \sin \omega t$, elles auront une avance de phase de 90° sur l'impulsion gyromagnétique et leur effet se traduira par un accroissement de l'amplitude de résonance. La totalité des forces agissantes peut se mettre sous la forme :

$$a \cos \omega t + b \sin \omega t = c \cos (\omega t + \gamma),$$

et présente donc un décalage de phase γ par rapport au cas non perturbé. Le mouvement oscillatoire du système sera de la forme :

$$\mathrm{A} \sin (\omega t + \gamma),$$

si le coefficient de frottement est faible, donc décalé d'un angle γ par rapport au moment magnétique. L'absence de couple perturbateur est caractérisée par $\gamma = 0$. Inversement, la réalisation de la condition $\gamma = 0$ éliminera l'effet des forces perturbatrices, puisque le travail accompli par un couple extérieur C, agissant pendant une demi-période à partir d'un passage à la position de repos sera :

$$\mathrm{T} = \int_0^0 \mathrm{C} d\alpha = 0.$$

La condition $\gamma = 0$ est réalisée automatiquement par synchronisation de l'inversion du moment magnétique sur chaque passage au zéro. A cet effet on assure l'inversion du courant de la bobine d'aimantation à l'aide d'un inverseur commandé par une cellule photoélectrique. Cette cellule, disposée derrière une fente placée au zéro de l'échelle, est actionnée au passage d'un spot lumineux étroit, réfléchi par un miroir porté par le système oscillant. La synchronisation de l'inversion du moment sur la période du système assure en même temps une condition de résonance idéale. Ceci permet de

réduire, si besoin est, le coefficient de frottement par évacuation de l'enceinte dans laquelle oscille le système, et d'augmenter ainsi l'amplitude du phénomène.

De plus, si la condition $\gamma = 0$ est assurée, il suffit d'éliminer au premier ordre les forces possibles de perturbation pour les rendre inopérantes. Par cette expression on comprend une élimination de ces forces telle qu'une inversion du champ magnétique ne produise pas de déplacement contrôlable du spot à partir de sa position d'équilibre. La seule condition secondaire à observer est une inversion instantanée et antisymétrique du champ magnétique lors des passages successifs au zéro. Cœterier a démontré que l'influence d'une commutation non anti-symétrique pouvait être vérifiée par répétition de l'expérience après inversion des fils d'amenée du courant à l'entrée de l'inverseur.

Un retard de commutation τ du courant, en présence d'un couple perturbateur C, occasionnant un déplacement statique $\frac{C}{c}$ du système, se traduit par un terme additionnel dans l'expression donnant l'amplitude de résonance qui devient alors :

$$\alpha_r = \frac{2}{\pi f}\left(2\rho M - C\tau - \frac{fC}{c}\right),$$

$\frac{fC}{c}$ est la quantité de mouvement perdue par frottement par suite du déplacement du zéro. Ce terme est négligeable. $C\tau$ est l'impulsion que le couple C transmet au système à cause du retard de commutation. Afin d'éliminer ce terme, Cœterier mesurait l'amplitude de résonance pour divers déplacements du zéro ainsi que les coefficients de frottement correspondants et extrapolait l'amplitude gyromagnétique non perturbée, donnée par $C = 0$. Des essais préliminaires nous ont montré qu'il était possible de se passer de cette méthode assez pénible, nécessitant des mesures répétées. En effet la valeur de g obtenue par extrapolation coïncidait dans la limite des erreurs avec celle obtenue en procédant à des réglages soignés avant l'expérience. En ajustant correctement la largeur de la fente disposée devant la cellule il est d'ailleurs possible de réduire le retard de commutation et de diminuer au possible son influence.

Les considérations qui précèdent mettent en évidence les causes de perturbations et d'erreurs les plus à craindre au cours de l'expérience. Les couples perturbateurs d'origine magnétique limitent les possibilités de la méthode. Ils proviennent tous du moment horizontal, tant périodique que permanent de la tige suspendue, soumis aux divers champs en présence. La suppression de ce moment et de ces champs dans les limites du possible devra donc constituer l'objectif principal d'une réalisation expérimentale de cette méthode de mesure.

Aux forces perturbatrices citées peuvent s'en ajouter d'autres, magnétiques, électrostatiques ou mécaniques. Elles seront énumérées au cours de la description du montage, réalisé de façon à les éliminer.

III. — Le montage expérimental.

L'ensemble expérimental comprend trois parties distinctes : les tiges à étudier, l'appareil de mesure proprement dit, et les appareils secondaires principaux : inverseur automatique et dispositif de mesure du moment magnétique.

Avant de passer à la réalisation pratique du montage il était utile de se rendre compte de l'importance à donner aux différents termes figurant dans l'expression :

$$\alpha_r = \rho \frac{2MT}{\pi\delta I}$$

permettant le calcul de ρ. On y relève quatre grandeurs qui nécessitent chacune une mesure absolue. Ce sont : l'amplitude gyromagnétique, le moment magnétique, le moment d'inertie et le décrément logarithmique du système oscillant. La précision avec laquelle ces grandeurs seront connues déterminera celle du résultat. Elles sont donc à choisir de façon à rendre leurs mesures précises et même aisées. Cette dernière condition est d'importance puisqu'une mesure peut s'étendre sur plusieurs heures, sans compter le temps nécessaire aux réglages précédant l'expérience.

§ 4. Les tiges. Leurs dimensions. — Les dimensions à donner aux tiges métalliques à étudier sont déterminées par leur moment magnétique et leur moment d'inertie. De ceux-ci dépend l'amplitude de résonance qui, pour pouvoir être lue avec précision, doit être de 10 cm. au moins, la distance du miroir à l'échelle de lecture étant de 2 m. environ. D'après la formule donnant α_r le moment magnétique doit être grand et le moment d'inertie petit. Ce dernier sera toutefois suffisamment grand pour conférer au système oscillant une certaine stabilité, car la tige suspendue par un fil de quartz est sensible aux moindres vibrations. Les oscillations parasites d'origine microséismique qui se font autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de rotation, se superposent aux oscillations normales ; la tige inclinée possède alors un moment horizontal qui entre en interaction avec les champs horizontaux en présence et toute mesure devient impossible. Ces oscillations ne s'amortissent que très lentement à cause du faible décrément logarithmique du système. Il faut encore choisir les dimensions des petites tiges de façon à atteindre la plus grande aimanta-

tion possible dans les champs faibles disponibles ; les champs magnétiques utilisables sont en effet limités par les difficultés de réalisation d'une bobine à champ uniquement axial et par les possibilités de l'inverseur automatique de courant. Or l'aimantation accessible dans les champs faibles est fonction de la dureté magnétique de la substance ainsi que du champ démagnétisant de la tige. Ce dernier, donné par les dimensions géométriques de la tige, contribue donc à les déterminer.

Ces tiges mises en place dans l'appareil ne doivent pas présenter de moment magnétique horizontal. Elles devront donc pouvoir être suspendues verticalement, leur axe géométrique étant axe de rotation. A cet effet elles seront de préférence parfaitement cylindriques. Lorsqu'une tige cylindrique sera suspendue verticalement, il suffira que son vecteur aimantation soit entièrement axial, sans composante radiale, pour que la composante horizontale de moment magnétique soit nulle. La tige doit donc être homogène surtout à ses extrémités où se situent les pôles magnétiques. Cette condition n'est cependant pas suffisante pour que le vecteur aimantation de la tige coïncide avec son axe géométrique. La composante d'aimantation radiale intrinsèque de la tige sera faible si la tige présente dans la direction de son axe un champ démagnétisant négligeable par rapport à celui dans une direction perpendiculaire à l'axe, et si le métal dont elle est constituée est de faible dureté magnétique. Lorsqu'une tige de métal ferromagnétique répondant à ces conditions est placée dans un champ magnétique, le champ intérieur dans la direction de l'axe sera largement supérieur au champ intérieur radial, donc capable d'orienter le vecteur aimantation suivant cet axe. Le facteur de champ démagnétisant dans un plan perpendiculaire à l'axe d'un cylindre est de 2π, celui dans la direction de l'axe, bien plus faible, est donné par les dimensions du cylindre.

Après quelques essais préliminaires, nous avons finalement trouvé que des tiges de 15 cm. de long et de 3 mm. de diamètre pouvaient satisfaire à toutes les conditions requises, sans dépasser les possibilités de fabrication au laboratoire. Ces tiges, d'un facteur de champ démagnétisant axial $N = 0{,}01$, possèdent dans un champ d'environ 10 gauss un moment magnétique de quelques centaines d'unités c. g. s., une composante de moment radiale négligeable, et un moment d'inertie de l'ordre du dixième d'unité c. g. s. L'ordre de grandeur de ces deux moments permet leur mesure précise. Le poids de ces tiges, environ 7 g., confère au système une stabilité suffisante.

§ 5. **Préparation des tiges.** — Les tiges à étudier ont été coulées sous vide à l'aide d'un four à haute fréquence. La façon de procéder est illustrée par la figure 1. Un creuset d'alumine contient l'alliage préalablement préparé par fusion sous vide à partir de ses consti-

tuants puis recoupé en morceaux. Ce creuset est placé sur un support à l'intérieur et à la base d'un solénoïde dont les spires resserrées à cet endroit permettent un fort chauffage par induction du contenu du creuset. A l'intérieur du creuset repose un tube de quartz rectiligne d'environ 20 cm. de long, de 5 mm. de diamètre extérieur, et de 3 mm. de diamètre intérieur. Ce tube, fermé à son extrémité supérieure, possède une ouverture de section oblique à sa base. Il est entouré d'un cylindre de molybdène placé dans une région du solénoïde à spires espacées, destiné à chauffer le tube de quartz par rayonnement. Ce cylindre s'appuie sur deux brides de molybdène fixées au haut du creuset. Il est maintenu en position verticale par un guide constitué par trois autres brides de molybdène venant s'appuyer sur les parois internes du tube de quartz qui recouvre le tout. A l'intérieur de ce tube il est possible, soit de faire le vide, soit de maintenir une pression déterminée d'un gaz quelconque.

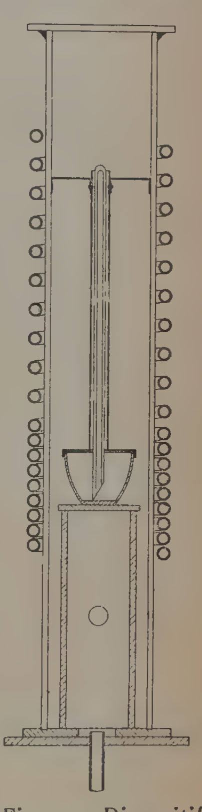


Fig. 1. — Dispositif de coulage des tiges métalliques à l'aide d'un four à induction.

Le processus de fabrication est le suivant. Après avoir fait le vide à l'intérieur de l'appareil, le four est mis en marche. L'alliage est rapidement fondu, le petit tube de quartz est porté par rayonnement à une température voisine du point de fusion de l'alliage. Lorsque celui-ci est bien liquide, ce qui se remarque aux mouvements tourbillonnaires de sa surface, de l'argon sous une pression d'environ 25 cm. de mercure est introduit dans l'appareil. Le métal liquide monte rapidement dans le tube de quartz où il se solidifie à partir de son extrémité supérieure dès interruption du chauffage. Après refroidissement la tige coulée est aisément retirée du tube intact, mais sectionné à sa base par la contraction du culot. La tige est ensuite coupée à la longueur désirée, et ses extrémités tournées à plat. Elle sera plus tard munie d'un petit crochet permettant de la suspendre au système de torsion. Ces tiges sont composées de gros cristaux. Un recuit même prolongé n'améliore plus leurs propriétés magnétiques.

6. **L'appareil de mesure.** — L'appareil de mesure comprend principalement le système de suspension des tiges, la bobine d'aimantation,

et les bobines de compensation du champ terrestre. La figure 2 en donne une vue d'ensemble. Un bloc de pierre de 1 m. de haut sert de support à tout l'appareil. Ce bloc repose sur un pilier indépendant des fonda-

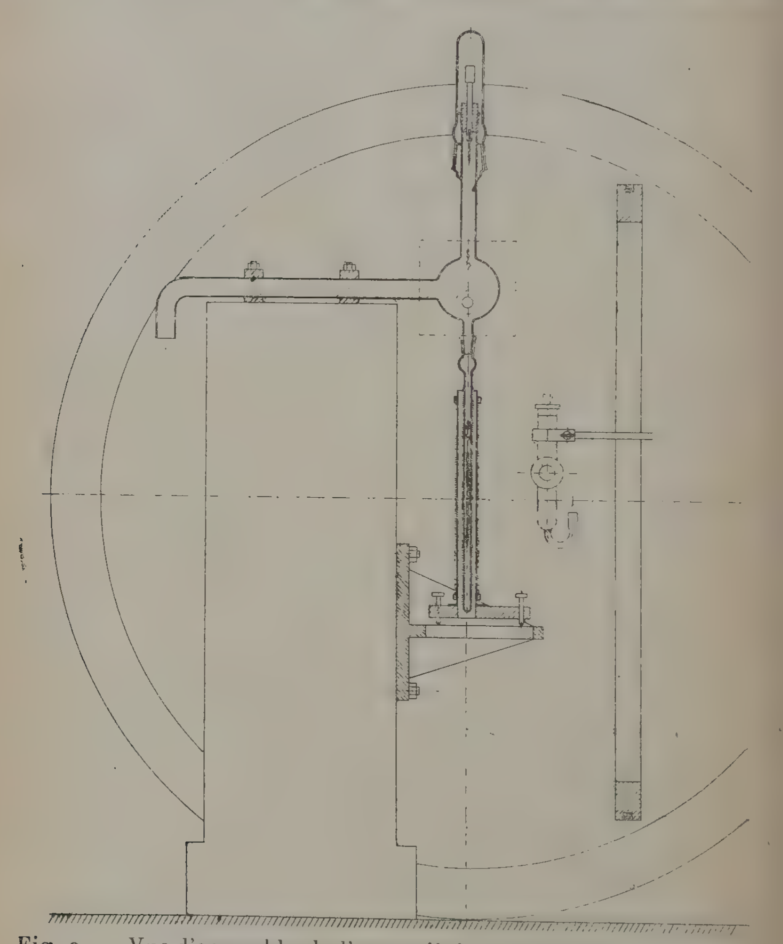


Fig. 2. — Vue d'ensemble de l'appareil de mesure (échelle 1 : 12,5).

tions de la maison. Ce dispositif donne à la tête de torsion une assise très stable et évite la transmission au système oscillant des nombreuses vibrations du bâtiment. Les faibles vibrations, séismiques ou autres, provenant du passage de véhicules lourds, transmises par le pilier ne peuvent cependant pas être évitées. Elles donnent lieu pendant la journée à des oscillations rapides de 1 à 2 mm. d'amplitude

du spot sur l'échelle de lecture. La nuit, lors des heures de circulation réduite, elles sont de l'ordre de 2 à 3/10 de millimètre et restent tolérables.

L'enceinte, à l'intérieur de laquelle se trouve le système oscillant, a été réalisée en verre. L'utilisation de pièces métalliques est à proscrire, car les courants de Foucault qui y sont induits lors de l'inversion du courant de la bobine donnent naissance à des champs dissymétriques momentanés qui agissent sur le moment horizontal même très réduit de la tige. La pièce en verre comprend un support pour la tête de torsion, un tube servant à la fixation de l'ensemble et à l'évacuation de l'appareil pour les mesures à décrément réduit ; sur l'avant de la partie centrale une plaque de verre épaisse et plane, scellée à la picéine, permet le passage de spots lumineux.

La tête de torsion du système est constituée par un cône de laiton tenu par un rodage conique de la pièce en verre. Un tube cylindrique, auquel est fixée la suspension, peut coulisser à l'intérieur de ce cône et permet ainsi de régler la position en hauteur de la tige à l'intérieur de la bobine d'aimantation.

§ 7. **Le système de torsion.** — La suspension du système oscillant doit répondre à certaines conditions. Le fil de torsion utilisé doit tout d'abord présenter une position d'équilibre très stable. La constance du zéro doit être assurée pendant toute la durée d'une expérience, puisque tous les réglages préliminaires ainsi que l'inversion du courant d'aimantation se font par rapport à cette position fixe. Par ailleurs la longueur du fil de torsion détermine la période du système oscillant. Celle-ci fixe à son tour partiellement la durée d'une mesure, puisque la constante de temps de l'expérience est donnée par $\tau = \frac{T}{\delta}$. Or la mesure de l'amplitude de résonance doit pouvoir se faire dans un laps de temps assez court, car les réglages pénibles dont elle est précédée sont sujets à retouche après un certain temps par suite des variations que subit tout le montage sous l'influence de légers changements de température ou de variations de champs magnétiques extérieurs. Cette condition impose une période du système oscillant relativement courte, toutefois assez longue pour permettre une lecture précise de l'amplitude des oscillations. Nous l'avons choisie aux environs de 3 secondes. Cette même condition impose une certaine limite dans le choix du décrément logarithmique. Une augmentation de la sensibilité du montage, par l'utilisation d'un décrément faible, augmente en même temps la durée de l'expérience et par là les chances d'erreur sur la mesure de l'amplitude gyromagnétique. Lors des mesures à pression réduite, il faut de plus veiller à maintenir cette pression constante pendant toute la durée de la mesure. Nous avons donc essayé de réaliser la plupart de nos expériences, sans être

obligé de diminuer δ en faisant le vide dans l'appareil pour obtenir une amplitude acceptable. Les mesures faites à pression atmosphérique avec des périodes d'environ 3 secondes se faisaient en moins d'une demi-heure et comprenaient la détermination de deux amplitudes principales.

Les conditions de stabilité requises exclurent, après essais, l'emploi d'un fil de tungstène. Il fallut donc recourir à un fil de quartz dont la constance de la position d'équilibre est connue. Son utilisation entraîne une complication. Le système suspendu isolé par le fil de quartz devient sensible aux charges électriques séjournant sur les parois des tubes de verre. Leur action se traduit par de larges déviations du système. Une couche d'argent déposée par évaporation sur les parois internes de l'appareil et reliée à la terre évite totalement ce genre de perturbations.

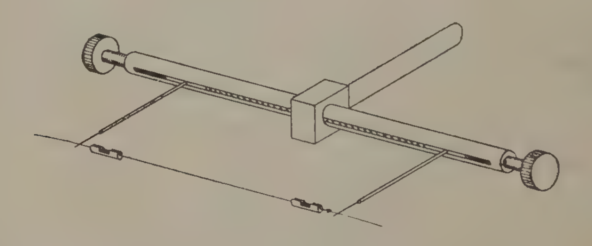


Fig. 3. — Technique de montage des fils de quartz.

Les fils de quartz utilisés ont été étirés au laboratoire ; leur diamètre est d'environ 20 μ. Leur montage sur deux cylindres de laiton qui possèdent une encoche fraisée en V jusqu'à leur axe, se fait au moyen d'un micromanipulateur. Le procédé est illustré par la figure 3. Le fil de quartz est soudé à l'alliage de Wood dans les encoches externes et à la gomme-laque dans les encoches internes des petits cylindres de laiton L'un d'eux est muni d'un petit crochet permettant d'y suspendre le système oscillant. L'autre est fixé par son extrémité libre au tube coulissant de la tête de torsion. Le fil est ensuite mis en place sous une tension correspondant à celle exercée par la charge à porter pendant l'expérience ; après quoi les soudures à la gomme-laque sont réchauffées une deuxième fois. On évite ainsi les flexions locales du fil à la sortie des soudures. Toutes ces manipulations doivent se faire dans des conditions de propreté parfaite. Une suspension réalisée de la sorte s'est révélée d'une stabilité inaltérable et d'une solidité étonnante. Nous avons pu conserver la même suspension pendant toute la durée de nos mesures s'étendant sur plus d'une année.

Au crochet terminant le système de torsion est suspendu un système intermédiaire. Celui-ci porte un miroir plan de 1 cm. de diamètre placé en face de la plaque de verre plane et un petit poids de stabilisation. Le support de cet ensemble est constitué par un fil de cuivre-beryllium rectiligne et terminé à ses deux extrémités par deux petits crochets. Ce fil étiré dans une flamme possede par suite du recuit qu'il a subi des propriétés d'élasticité similaires à celles de l'acier. Le poids de stabilisation permet d'utiliser ce système intermédiaire auquel est accrochée la tige à mesurer comme moment d'inertie de référence. Cette technique permet une détermination rapide du moment d'inertie de tout le système oscillant par la seule connaissance de sa période, la mesure du moment d'inertie du système intermédiaire étant faite une fois pour toutes par l'addition de disques de moment connu.

En vue de mesures à faible décrément un ensemble de pompes à vide permet d'évacuer l'enceinte dans laquelle se trouve le système oscillant. Cet ensemble comprend une pompe préliminaire rotative, suivie d'une pompe à diffusion à vapeur de mercure. Les vibrations des pompes transmises par les canalisations sont amorties par un tuyau de tomback, inséré dans les conduites et fixé à un gros bloc de pierre qui repose sur le pilier servant de base à toute l'installation. Le contrôle de la constance du vide se fait par une jauge à thermocouple pour les pressions allant jusqu'à 10^{-3} mm. de mercure et par une jauge à ionisation pour les pressions inférieures. L'étanchéité de l'appareil est suffisante pour qu'une pression constante de l'ordre de 10^{-4} mm. de mercure puisse être maintenue, toutes pompes coupées, pendant plusieurs heures, avec la seule aide de charbons activés refroidis à la température de l'air liquide.

§ 8. **La bobine d'aimantation**. — La bobine d'aimantation utilisée est amovible. Comme l'appareil devait pouvoir servir à effectuer un certain nombre de mesures sur des substances différentes, l'emploi d'une bobine montée directement sur les tiges ne nous a pas semblé judicieux malgré la simplification des réglages qu'offre ce procédé. Il complique le montage et ne permet pas un changement rapide des tiges. Nous avons donc préféré l'emploi de la bobine fixe. Coeterier a prouvé que l'utilisation d'une bobine fixe n'introduit pas d'erreur systématique et que théoriquement il est possible de se passer de la bobine montée sur la tige, suivant le procédé utilisé par de Haas et Barnett. En effet le problème des deux bobines se pose au sujet de la question de réception d'impulsion par la bobine ou le milieu électromagnétique lors de l'inversion du moment cinétique des porteurs de moment.

Une bonne réalisation de la bobine présente de sérieuses difficultés. Son champ doit être absolument axial, sans composante radiale, et

être homogène sur une longueur assez grande pour laisser une certaine liberté de position à la tige suspendue à son intérieur. La première des conditions est difficile à satisfaire et demande une grande précision lors du bobinage qui doit être fait à l'aide d'un tour. A cause du pas de la spire, donné par le diamètre du fil, chaque spire possède une composante de champ perpendiculaire à son axe. Une deuxième couche de spires, bobinée avec le même pas et convenablement orientée, peut servir à compenser cette composante. Après quelques essais nous avons réussi à réaliser une bobine qui par la suite nous a donné toute satisfaction. Son corps consiste en un cylindre de laiton parfaitement rectiligne de 2 cm. de diamètre intérieur et portant à ses deux extrémités deux bagues de bakélite. Le laiton utilisé ne doit contenir aucune occlusion ferromagnétique. Le bobinage, d'une longueur de 30 cm., consiste en deux couches d'un fil de cuivre émaillé de 1 mm. de diamètre. Le courant maximum envoyé à travers le fil étant de 0,5 ampère, l'échauffement est négligeable. Celui-ci est à éviter car il agit par déformation du corps de la bobine. Une vérification du champ de la bobine a prouvé qu'il était constant au millième près sur une longueur de 19 cm. Pour pouvoir régler la position de la bobine et mettre son axe en position verticale, on la monte sur un support de bakélite en forme de triangle équilatéral de 12 cm. de côté, porté par trois vis à faible pas. Les vis de réglage reposent sur trois crapaudines à système d'emboîture trou-trait-plan, fixées sur un support de bois percé d'un trou. Ce système permet de retirer la bobine pour effectuer un changement de tige et de remettre plus tard la bobine exactement en place.

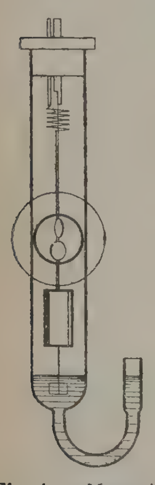


Fig. 4 — Magnétomètre à cadre mobile servant à la compensation de la composante horizontale du champ terrestre.

§ 9. Dispositifs de compensation du champ terrestre. — La compensation de la composante horizontale du champ terrestre se fait par deux bobines de Helmholtz dont l'axe horizontal est placé approximativement dans le plan du méridien magnétique. La composante résiduelle Est-Ouest est compensée par une deuxième bobine placée à angle droit par rapport à l'axe des premières ; elle se trouve à une distance, égale à la moitié de son rayon, du centre de symétrie des bobines de Helmholtz. Ces dernières ont un diamètre de 1,26 m., ce qui assure une compensation du champ terrestre dans un espace suffisant. Le grand nombre de spires des bobines permet d'utiliser des courants faibles, donc constants pour un laps de temps assez long. Ces cou-

rants peuvent être ajustés à leur valeur exacte au moyen de deux rhéostats montés sur la table de contrôle. La compensation du champ se fait à l'aide d'un magnétomètre à cadre mobile construit dans ce but et représenté par la figure 4. Il est équipé de deux miroirs disposés à angle droit, pour permettre la compensation des deux composantes Nord-Sud et Est-Ouest. Ne comprenant pas d'aimant permanent, ce magnétomètre peut être laissé en place comme l'indique la figure 2. Sa sensibilité correspond à 1 mm. de déviation du spot de lecture sur une échelle située à 2 m. du miroir pour une variation de champ de 10^{-4} gauss. La compensation du champ terrestre peut donc être vérifiée au millième près. Celle-ci peut aussi se faire par l'utilisation du moment magnétique horizontal résiduel de la tige à mesurer. La compensation est effective lorsqu'une inversion du moment ne donne plus lieu à un déplacement du spot.

Comme la composante verticale du champ terrestre est sans effet, sa compensation est inutile.

§ **10. L'inverseur automatique de courant.** — Un schéma d'ensemble du dispositif d'inversion automatique du courant de la bobine d'aimantation est donné par la figure 5. Un spot lumineux, image d'un filament rectiligne vertical incandescent d'une dissipation électrique de 78 watts, est réfléchi par le miroir porté par le système oscillant, est dévié par un prisme et passe périodiquement devant une fente F. Celle-ci, amovible et de largeur réglable, coïncide avec la position de repos du spot et est disposée devant une cellule photo-électrique à vide. Les impulsions de tension qu'elle délivre, amplifiées par un amplificateur, commandent un inverseur qui inverse le sens du courant circulant dans la bobine d'aimantation.

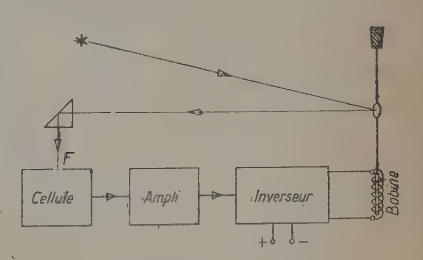


Fig. 5. — Schéma de principe de l'inverseur automatique.

Ce dispositif a été réalisé de façon à travailler correctement quelle que soit la largeur de la fente et l'amplitude des oscillations du système. De plus l'inversion du courant doit se faire instantanément lors de l'arrivée du spot devant la fente. La première condition impose un amplificateur sensible à plusieurs étages ; la deuxième une bande passante assez large qui s'étale du côté des fréquences basses ; la troisième un inverseur sans inertie dont le décalage de phase sera de $2n\pi$ par rapport au signal d'entrée.

La figure 6 indique le schéma de l'amplificateur utilisé. Un premier tube amplificateur du type RV 2,4 P 700 est monté derrière la cellule

photoélectrique en tube électromètre à faible courant grille et est alimenté par piles. Cet ensemble est réuni derrière la fente à l'intérieur d'une boîte destinée à obscurcir la cellule et à blinder les circuits. Le tout est fixé sur un pied qui peut coulisser sur un petit banc d'optique. L'amplificateur principal comprend deux tubes 6SJ7

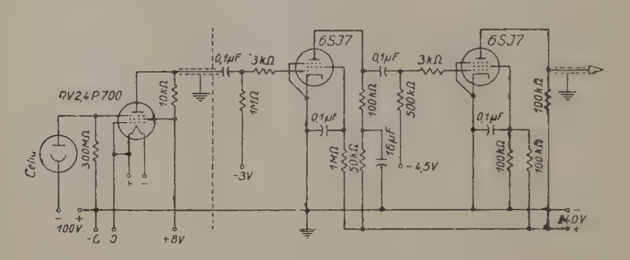


Fig. 6. — Circuit récepteur à cellule photoélectrique et amplificateur de tension.

alimentés par un redresseur à tension constante stabilisée par un tube STV 280/80 non représenté sur la figure. Cet amplificateur délivre des impulsions positives d'une tension de crête de 60 volts environ, lors de l'arrivée du spot sur la fente.

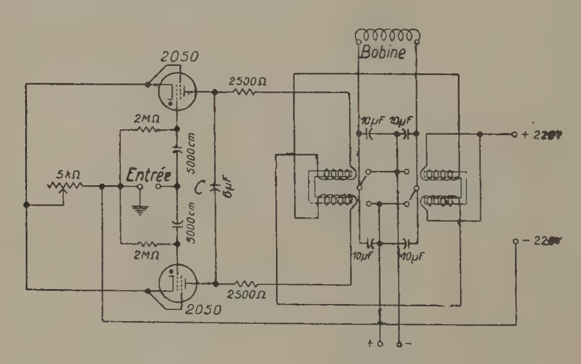


Fig. 7. — Inverseur de courant à relais.

Les dispositifs inverseurs utilisés sont de deux sortes. Le premier travaille avec des relais polarisés rapides ; cet inverseur est représenté par le schéma de la figure 7. Les impulsions délivrées par l'amplificateur agissent sur un circuit Wynn-Williams (25) composé de deux tubes thyratrons RCA 2050 à remplissage d'argon. Ces tubes bi-grilles utilisables avec une résistance grille maxima de 10 mégohms peuvent débiter un courant anodique moyen de 0,1 ampère. La résis-

tance élevée du circuit grille de ces tubes permet l'utilisation à la sortie de l'amplificateur d'une lampe à faible dissipation anodique comme celle du type 6SJ7. Le principe de fonctionnement du circuit est le suivant. L'ensemble possède deux positions d'équilibre stable : l'un des deux tubes étant conducteur, l'autre ne l'est pas. A l'arrivée d'une impulsion de tension de crête supérieure à la tension de polarisation des tubes, le thyratron jusqu'alors éteint s'allume. Le condensateur C, qui réunit les plaques des deux tubes, peut alors se décharger à travers ceux-ci et éteint le thyratron primitivement allumé. Ce système permet donc d'obtenir à partir des impulsions délivrées par l'amplificateur des courants alternatifs de forme rectangulaire. La période de ces courants est évidemment celle du système oscillant mécanique. Ces courants débités alternativement par les deux tubes actionnent deux relais polarisés Siemens insérés dans les deux circuits plaques. Leur jeu de contacts est utilisé pour inverser le sens du courant qui circule dans la bobine d'aimantation. Les caractéristiques remarquables de ces relais qui peuvent suivre un courant alternatif de 200 périodes permettent la commutation du courant en moins de 3 millisecondes. Les étincelles produites par les contacts sont étouffées par quatre condensateurs au papier de 10 μF chacun. La constante de temps de l'inversion est donnée : *a*) par celle du circuit, fonction de la capacité d'extinction et de la résistance interne des tubes et qui est inférieure à la milliseconde ; *b*) par les temps d'appel et de commutation des relais ; ce sont eux qui déterminent en majeure partie le temps d'inversion. Nous avons vérifié à l'oscillographe qu'il s'établit aux environs de 4 millisecondes, temps suffisamment court pour les besoins de la cause. Cet ensemble utilisé pour nos premières mesures nous a donné satisfaction en ce qui concerne ses caractéristiques et sa régularité de fonctionnement. Le contrôle auditif par le claquement des relais est très simple. L'utilisation des contacts mécaniques peut toutefois laisser à désirer : à cause de la grande vitesse de commutation des relais la palette mobile entre en vibrations lors de son arrivée sur les contacts fixes, ce qui se traduit par une allure déchiquetée de la courbe d'inversion du courant.

Un inverseur de courant qui ne comprend que des tubes à gaz, mis au point ultérieurement, remédie entièrement à ce défaut. La figure 8 indique le principe de son fonctionnement. Les impulsions successives délivrées par l'amplificateur sont alternativement sélectionnées par les deux lampes d'un circuit Wynn-Williams. Celui-ci comporte deux thyratrons du type 2050 qui fonctionnent sous un faible courant plaque. La constante de temps de ce circuit est très petite à cause de la faible capacité du condensateur d'extinction que l'on peut utiliser dans ce cas. Les impulsions recueillies aux plaques de ces tubes excitent chacune, tour à tour, deux thyratrons du type RCA 3D22

montés en opposition dans un circuit Wynn-Williams double, dont le mode de fonctionnement a déjà été étudié par Galavics (24). Les thyratrons 3D22 qui sont bi-grilles peuvent être utilisés avec des résistances grilles maxima de 2 mégohms et un courant plaque moyen de 0,75 ampère. Comme le circuit simple décrit précédemment, celui-ci possède deux positions d'équilibre : deux tubes, *a* et *a'* ou *b* et *b'*, sont seulement conducteurs à la fois et permettent ainsi le passage du courant du pôle positif au pôle négatif, à travers la bobine d'aimantation insérée dans le circuit. Celui-ci est l'équivalent d'un inverseur mécanique dont les quatre bras sont remplacés par les

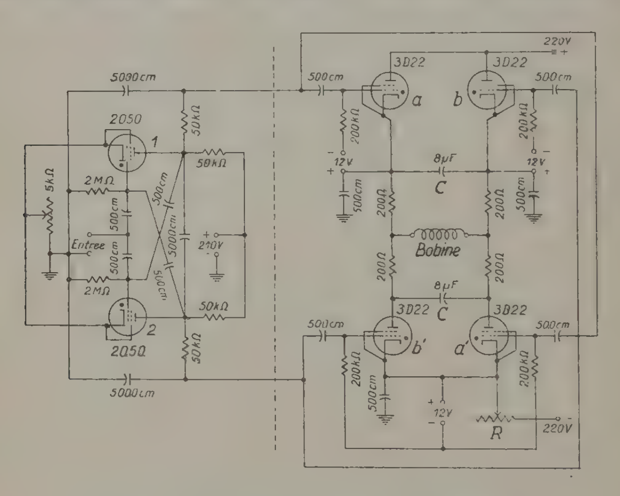


Fig. 8. — Inverseur de courant à tubes à gaz.

quatre thyratrons. Une impulsion délivrée par le tube 1 du sélecteur rend conducteurs les thyratrons *a* et *a'* de l'inverseur et fait circuler le courant plaque dans le sens *aa'* à travers la bobine d'aimantation. L'impulsion suivante sélectionnée par le tube 2 du premier circuit allume à son tour les thyratrons *b* et *b'*. Les condensateurs d'extinction C se déchargent à travers les tubes *a* et *a'* qui s'éteignent. Le courant circule alors de *b* à *b'* à travers la bobine. Il y a donc eu inversion du courant. Comme la résistance interne des lampes est très faible la constante de temps de l'inversion est petite, de l'ordre de quelques dixièmes de milliseconde. Le courant est fourni par une batterie d'accumulateurs et peut être ajusté à la valeur désirée par un rhéostat R. Les courants maxima utilisés sont de 0,5 ampère. Le fonctionnement de l'inverseur est contrôlé par un jeu de petites lampes au néon.

Nous avons vérifié l'inversion du moment magnétique d'une tige

en fonction de l'impulsion de sortie de l'amplificateur, à l'aide d'un oscillographe cathodique à deux faisceaux, muni d'un dispositif enregistreur photographique. La figure 9 représente deux des oscillogrammes observés. La courbe *a* est celle de l'impulsion de commande en fonction du temps. Elle représente le passage du spot sur la fente placée devant la cellule. On y observe les deux impulsions, l'une positive, l'autre négative, qui correspondent à l'arrivée et au départ du spot. La courbe *b* est celle de l'inversion du courant dans la bobine. La courbe *c* représente l'impulsion de tension induite par l'inversion du moment magnétique de la substance dans la bobine

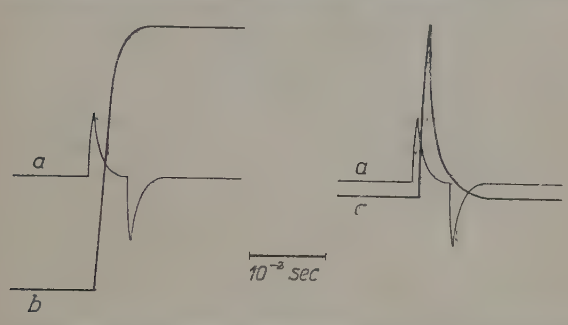


Fig. 9. — Courbe *a* : impulsion de commande délivrée par l'amplificateur. — Courbe *b* : inversion du courant dans la bobine. — Courbe *c* : impulsion induite par inversion du moment de la tige.

de mesure du moment. Le temps d'inversion s'établit aux environs de la milliseconde. La régularité de ces courbes d'inversion se traduit pendant l'expérience par une amplitude de résonance nettement plus stable au cours du temps que celle observée lors de l'utilisation du premier inverseur à relais mécaniques. Pour pouvoir procéder aux réglages de l'appareil avant une mesure on se sert de deux boutons poussoirs fixés à la table de contrôle qui permettent de donner à volonté des impulsions de tensions positives sur les grilles des lampes de l'inverseur et de maintenir ainsi un courant de sens désiré dans la bobine.

§ 11. Dispositifs de mesures secondaires. Le moment magnétique des tiges. — L'appareil tel qu'il a été décrit jusqu'à présent ne permet que la mesure de l'amplitude gyromagnétique. Pour la mesure des trois grandeurs auxiliaires, dont la connaissance est nécessaire pour le calcul de *g*, nous avons mis au point des méthodes de précision. Les erreurs de mesure de ces termes ne doivent pas prédominer dans le résultat final.

Pour la mesure absolue du moment magnétique nous avons utilisé

la méthode balistique. Cette méthode consiste à comparer au galvanomètre balistique une impulsion de courant connue à une impulsion induite par l'inversion du moment magnétique de la tige dans une bobine mince et longue. La bobine d'induction utilisée est bobinée sur un tube de verre de 1 cm. de diamètre et de 35 cm. de long, fermé à une extrémité et muni à l'autre d'un rodage. Ce tube amovible, une fois en place, forme la partie inférieure de la charpente en verre qui supporte la tête de torsion du système oscillant. C'est à l'intérieur de ce tube, argenté sur sa face interne, qu'oscille la tige à étudier. Autour de ce tube, comme le montre la figure 2, vient se placer la bobine d'induction. Le bobinage fait au moyen d'un tour, donc d'un pas extrêmement régulier, consiste en une couche de 30 cm. de long d'un fil de cuivre émaillé de 0,5 mm. de diamètre. Le nombre de spires par centimètre est de 18,61. Une inversion du courant dans la bobine d'aimantation induit à elle seule une force électromotrice dans la bobine de mesure du moment. Nous l'avons compensée en introduisant dans les deux circuits deux selfs couplées de façon à obtenir dans celle qui se trouve en série avec la bobine de mesure du moment une impulsion égale et de sens opposé à la première. Le couplage variable de ces deux bobines peut être réglé au moyen d'une vis micrométrique. La compensation est réalisée lorsqu'une commutation du seul champ de la bobine ne se traduit plus par une déviation du galvanomètre qui se trouve dans le deuxième circuit.

La quantité d'électricité induite par l'inversion du moment est comparée à celle induite par l'inversion d'un courant connu dans une inductance mutuelle de valeur connue montée en série avec la bobine de mesure du moment. Le courant inversé est mesuré par un ampèremètre préalablement étalonné au pont. La valeur de la mutuelle étalon Hartmann et Braun utilisée, qui est de 0,01 henry, a été contrôlée par le Laboratoire Central de Radioélectricité et a été trouvée égale à la valeur indiquée par le constructeur. Le moment magnétique M se calcule à partir de l'égalité :

$$4\pi n M = im,$$

dans laquelle n représente le nombre de spires par centimètre de la bobine d'induction, m l'inductance mutuelle, i le courant de comparaison.

Pour déterminer le moment magnétique au cours de l'expérience même, on met le galvanomètre en circuit au moyen d'un commutateur avant une inversion du moment. L'étalonnage du galvanomètre par comparaison avec la f. é. m. induite connue est fait après la mesure de l'amplitude gyromagnétique.

§ 12. **Mesure du décrément logarithmique.** — La mesure du décrément logarithmique peut être sujette à caution si on la fait par lec-

ture directe à l'œil de l'amplitude décroissante des oscillations du spot. Nous avons procédé par enregistrement photographique. L'image d'un filament rectiligne vertical très mince, réfléchie par le miroir porté par la suspension, est renvoyée sur une lentille cylindrique horizontale placée devant la fente d'entrée d'un enregistreur photographique à tambour. Après mesure de l'amplitude gyromagnétique, l'inverseur de courant est arrêté et l'amplitude décroissante des oscillations libres enregistrée. A l'aide d'un chronomètre on mesure en même temps la période du système. Après développement de la bande de papier photographique les amplitudes enregistrées sont mesurées à la loupe avec une règle de verre graduée au dixième de millimètre. Plusieurs valeurs du décrément, déterminées à l'aide d'un même enregistrement diffèrent rarement entre elles de plus d'un millième, alors que cette différence dépasse 1 o/o pour les mesures faites par lecture directe. Nous avons vérifié que la mesure du décrément dans un champ constant donne le même résultat que celle faite dans un champ nul.

§ **13. Mesure du moment d'inertie.** — Nous avons déjà parlé de la mesure du moment d'inertie. Puisque le moment d'inertie de la suspension intermédiaire toujours en place est connu exactement par des mesures indépendantes préliminaires, la mesure du moment de tout le système oscillant ne demande que la connaissance de sa période libre qu'on détermine dans un champ nul après avoir désaimanté la tige. Cette méthode rapide évite l'erreur que l'on peut commettre lorsqu'on mesure le moment total par addition de disques dont les moments d'inertie sont connus ; leur poids supplémentaire peut déplacer l'axe de rotation primitif du système et par là modifier son moment d'inertie.

IV. — Description d'une mesure.

§ **14. Technique de suspension des tiges.** — La tige à étudier doit être accrochée au système de suspension intermédiaire. A cet effet on glisse sur l'une de ses extrémités un petit cylindre de laiton, creux, sur la moitié de sa longueur et muni à son autre extrémité d'un petit crochet à angle aigu. Ce cylindre est soudé sur la tige. Le petit crochet est inséré dans celui qui termine la suspension intermédiaire où il est maintenu en position fixe au moyen d'une gouttelette de paraffine solidifiée. La tige suspendue, dont l'axe magnétique coïncide avec l'axe géométrique, devra être absolument verticale si on veut éviter l'apparition d'une nouvelle composante horizontale de moment magnétique due à une suspension dissymétrique. Or l'axe de la tige est vertical lorsque la droite passant par le centre de gravité de la

tige et son point de suspension, c'est-à-dire le point porteur du petit crochet, coïncide avec l'axe géométrique de la tige. Le problème revient donc à placer la tête du crochet sur cet axe. Il a été résolu de la façon suivante :

La tige munie de son crochet est placée horizontalement sur un chevalet. Celui-ci possède deux points d'appui constitués par des encoches en forme de V. Leur écartement est calculé de façon à faire coïncider approximativement les deux points d'appui avec les pôles magnétiques de la tige ; ces pôles se situent vers les extrémités de la tige, au dixième environ de sa longueur totale. Le point de suspension du crochet est visé à travers un microscope vertical de faible grossissement dont l'oculaire est muni d'un réticule. Le crochet est ensuite déplacé par flexion jusqu'à ce qu'une rotation de 180° de la tige ne produise plus de déplacement latéral apparent du point de suspension du crochet dans l'oculaire. On procède de la même façon après avoir fait pivoter le microscope de 90° dans un plan perpendiculaire à l'axe de la tige. Cette dernière opération achevée, le point de suspension doit se trouver sur l'axe de la tige homogène.

Ces tiges mises en place dans l'appareil possèdent effectivement un très petit moment horizontal. On peut se rendre compte de sa faible importance lorsqu'on observe la déviation que subit la tige aimantée sous l'action de la composante horizontale du champ terrestre. Nous avons constaté des déviations du spot de l'ordre de 5 à 20 mm. pour des tiges faites de substances magnétiques douces. Des tiges à grand moment horizontal, comme celle en cobalt, donnent lieu dans les mêmes conditions à des déviations de plus de 1 m.

§ 15. **Les réglages préliminaires.** — L'expérience est précédée des différents réglages qui ont pour but la compensation du champ terrestre et celle de la composante horizontale du champ de la bobine d'induction. En général nous avons commencé ces réglages aux environs de 22 heures lorsque vibrations terrestres et champs magnétiques perturbateurs sont réduits à des proportions supportables. Parmi ces derniers il faut citer ceux qui proviennent des courants terrestres des lignes de tramways et dont les manifestations se reconnaissent à la longue par leurs apparitions périodiques assez brèves et qui par là sont moins gênantes pour les réglages.

Ceux-ci débutent par la compensation de la composante horizontale du champ terrestre. On ne l'entreprend que lorsque tous les appareils électriques auxiliaires tels que lampes, redresseurs, amplificateurs, inverseurs ont été mis en marche ; on compense ainsi avec le champ terrestre leur composante horizontale de champ qui même à 2 m. de distance du système oscillant ne s'est pas avérée comme négligeable. La compensation est faite, soit à l'aide du magnétomètre, soit au moyen du moment horizontal résiduel de la tige. L

champ est compensé lorsque l'inversion du moment ne se traduit plus par un déplacement de la position d'équilibre du spot dont les déplacements sont contrôlés par lecture à la loupe.

Cette opération achevée, on détermine la position d'équilibre réelle du système. On l'observe lorsqu'on maintient la tige désaimantée dans un champ nul. Le système oscille alors sous la seule influence du couple de torsion du fil de quartz autour de sa position de repos réelle. Celle du spot est mise en coïncidence avec le zéro d'une échelle symétrique. On mesure ensuite la période du système ; cette période désignée par T_{00} ($H_t = 0$, $M = 0$) sert au calcul du moment d'inertie de la tige et est utile pour la suite des réglages.

L'axe de la bobine d'aimantation possède en général une certaine inclinaison qui se manifeste par la composante horizontale de champ qui en résulte. Celle-ci sera nulle lorsque l'axe de la bobine sera en position verticale. Cette position sera atteinte lorsque la position de repos du spot et la période du système dans le champ de la bobine seront identiques à celles du système désaimanté oscillant dans un champ nul. Le changement de période est entraîné par celui du couple de rappel qui en présence de couples magnétiques additionnels devient : $c \pm MH$. Pour déplacer l'axe de la bobine on dispose de deux des vis de son support, la troisième laissée fixe détermine la position en hauteur de la bobine. Les deux vis utilisables confèrent à l'axe de la bobine 2 degrés de liberté qui permettent de satisfaire aux deux conditions précitées. On agira donc sur l'une des deux vis pour ramener le spot au zéro de l'échelle. Le moment horizontal résiduel de la tige et son axe de rotation se trouvent alors avec la composante horizontale du champ de la bobine dans un même plan. En agissant sur la deuxième vis on cherche ensuite à ramener la période à sa valeur T_{00}. On agit ainsi successivement sur les deux vis jusqu'à atteindre l'identité recherchée des périodes et des positions d'équilibre. L'égalité des deux périodes peut être réalisée à 1 ou 2 millièmes près si le moment magnétique horizontal résiduel de la tige se trouve dans les limites indiquées plus haut. Les réglages seront achevés lorsqu'une inversion du champ ne déplacera plus le spot du zéro de l'échelle. De légères retouches des courants de compensation du champ terrestre sont quelquefois indispensables.

§ **16. Une mesure.** — La fente dont l'ouverture a été réglée à quelques dixièmes de millimètre est mise en place de façon à coïncider avec la position de repos de l'image du filament. Le système suspendu est ensuite mis en oscillation à l'aide d'un fort champ horizontal momentané qui agit sur la composante horizontale résiduelle du moment magnétique de la tige, après quoi l'inverseur automatique piloté par le mouvement oscillatoire est mis en marche à son tour.

L'amplitude des oscillations augmente d'abord rapidement puis atteint asymptotiquement, en un quart d'heure environ, sa valeur limite. Celle-ci peut légèrement varier au cours du temps jusqu'à 0,5 o/o en 10 minutes, sous l'influence de vibrations ou de champs magnétiques extérieurs momentanés. Au cours d'expériences faites vers les 2 heures du matin, ce qui nous a semblé être l'heure la plus propice pour nos mesures, nous avons toutefois pu observer des amplitudes d'une constance remarquable pendant plus d'une demi-heure. On vérifie la constance des réglages pendant l'expérience par le contrôle régulier de la période du système oscillant, période que nous désignons par T_m. Lorsque l'amplitude gyromagnétique est mesurée, on inverse les fils d'amenée du courant et on recommence l'expérience. Les différences d'amplitude observées pour les deux mesures sont habituellement très faibles. Elles correspondent à deux valeurs de $\rho \frac{e}{mc}$; la différence de ces deux valeurs permet de juger du fonctionnement de l'appareil. Ce critérium a été introduit par Barnett (10) qui dans ses mémoires désigne cette différence par I — II.

Nous avons quelquefois répété l'expérience après avoir fait effectuer à la tige un renversement d'azimut : la tête de torsion de l'appareil est tournée de 180° ce qui a pour effet de diriger le moment permanent horizontal de la tige dans le sens opposé. Les différences constatées pour les deux valeurs de $\rho \frac{e}{mc}$ ainsi obtenues sont extrêmement faibles, inférieures aux erreurs d'observations individuelles. Nous n'avons donc pas jugé utile de poursuivre cette pratique.

Le moment magnétique est mesuré, comme il a été décrit antérieurement, au cours de l'expérience ; le décrément est enregistré après arrêt de l'inverseur automatique.

Le tableau I donne en exemple les valeurs détaillées des différentes grandeurs relatives à une mesure effectuée sur un nickel pur provenant du carbonyle. Nous avons fait figurer au tableau les trois valeurs utiles de T : T_{00}, T_m, T_δ, qui diffèrent très peu, le moment magnétique M, le moment d'inertie I, le décrément logarithmique δ divisé par la période correspondante, la double amplitude 2A lue et réduite à l'arc, la distance effective l du miroir à l'échelle, corrigée pour tenir compte de la présence des plaques de verre qui se trouvent sur le passage du spot. Toutes les grandeurs sont exprimées en unités c. g. s. et sont accompagnées de leurs erreurs absolues. Les nombres placés sous I et II sont ceux obtenus pour les deux mesures faites avant et après inversion des fils d'amenée du courant à l'inverseur. A partir de ces données on calcule g à l'aide de la formule :

$$g = \frac{2mc}{e} \frac{2MT\ 4l}{\pi\delta I \, . \, 2A}$$

TABLEAU I

Ni	T_{00}	T_m	T_δ	M	I	$\frac{\delta}{T} \cdot 10^3$	2A	l	g	$\rho \frac{e}{mc}$	| I — II |
II	2,966	2,969	2,964	266,8 ± 0,3	0,1317 ± 3,10⁻⁴	6,387 ± 0,013	10,44 ± 0,02	227,0 ± 0,1	1,997 ± 0,018	002 1,009 ± 0,	0,002
I	2,966	2,970	2,964	266,3 ± 0,3	0,1317 ± 3,10⁻⁴	6,387 ± 0,013	10,40 ± 0,02	227,0 ± 0,1	2,000 ± 0,018	1,000 ± 0,009	

où l'amplitude angulaire α_r a été remplacée par : $\alpha_r = \frac{2A}{4l}$. Pour les calculs nous avons posé : $\frac{2mc}{e} = 1,1370.10^{-7}$, nombre qui coïncide avec celui utilisé par Barnett. La valeur calculée de g figure au tableau avec indication de l'erreur absolue totale. $\rho \frac{e}{mc}$ est déduit de g par la relation $\rho \frac{e}{mc} = \frac{2}{g}$. Nous avons porté cette valeur dans nos tableaux pour permettre une comparaison plus facile avec les résultats de Barnett. | I — II | est la valeur absolue de cette différence ; nous rappelons que celle-ci concerne les valeurs de $\rho \frac{e}{mc}$ et non celles de g.

L'erreur de 0,9 o/o commise sur g est comme on le constate due en partie aux quatre mesures absolues qui font partie d'une expérience. Il est difficile d'inclure dans cette erreur totale un terme chiffrant exactement celle qui pourrait affecter l'amplitude gyromagnétique. Nous avons toutefois cru pouvoir représenter cette erreur par un nombre égal à la différence des deux valeurs de g observées pendant les mesures I et II, puisque | I — II | dépend à la fois de la suppression des causes de perturbations magnétiques et de la symétrie de tout le montage. Pour pouvoir juger de l'influence de ces causes d'erreurs sur l'amplitude gyromagnétique nous les avons fait intervenir une à une au cours d'une expérience. Connaissant approximativement leur degré d'importance par rapport à celui qu'elles peuvent avoir lorsqu'elles sont supprimées au mieux, nous avons pu nous rendre compte de leur effet. Il nous a semblé que leur action simultanée au cours d'une expérience précédée de réglages soignés, devait produire une erreur totale qui serait de l'ordre de celle que traduit le terme | I — II |.

Des mesures faites de jour avec un appareil complètement déréglé nous ont fourni des valeurs de g qui ne diffèrent que d'environ 4 o/o de celles obtenues par des expériences régulières. Ces différents essais

nous ont prouvé que la stabilité de fonctionnement observée correspondait bien aux conditions théoriques et que les résultats fournis par la mesure de l'effet par cette méthode devaient être très sûrs.

V. — Les éléments ferromagnétiques.

Nous parlerons d'abord des expériences effectuées sur les éléments ferromagnétiques : fer, nickel, cobalt.

§ **17. Le fer.** — Nos mesures les plus nombreuses concernent le fer. Barnett (10) avait trouvé des valeurs de $\rho \frac{e}{mc}$ différentes pour des fers purs d'origines différentes ainsi que pour le fer doux et l'acier. Nous avons voulu vérifier ces résultats.

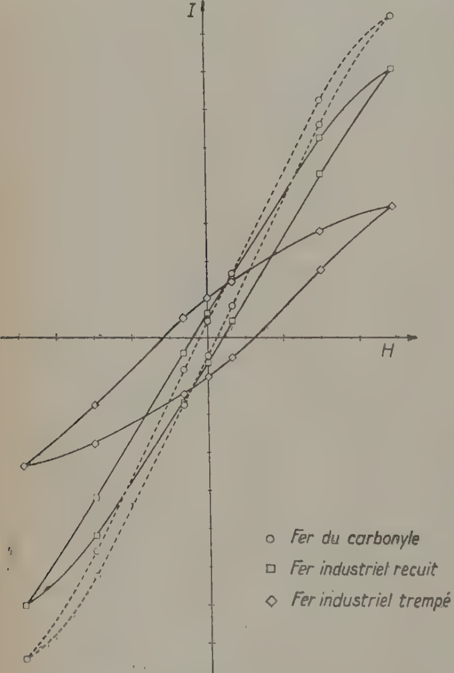


Fig. 10. — Cycles d'hystérèses des tiges de fer étudiées.

Dans ce but nous avons étudié un fer pur du carbonyle, très doux, ainsi qu'un fer industriel contenant environ 0,6 o/o d'impuretés qui réduisent son aimantation à saturation de 1,3 o/o. Nous avons successivement étudié le fer industriel à ses états trempé et recuit. Les courbes d'hystérèse de ces deux fers sont rassemblées dans la figure 10. Les cycles représentés qui caractérisent nettement les différents états des deux échantillons sont ceux parcourus lors d'une inversion du champ pendant l'expérience gyromagnétique. On remarque que les champs utilisés (environ 10 gauss) sont insuffisants pour effectuer le renversement total de l'aimantation due aux déplacements de parois.

Au tableau II figurent les résultats d'une mesure très sûre du fer du carbonyle. Au cours de cette expérience nous avons en effet p

observer une amplitude gyromagnétique constante pendant plus de 30 minutes. Un déplacement de ± 1 mm. de la fente placée devant la cellule photoélectrique a été sans influence sur l'amplitude de résonance. La qualité de la mesure est d'autre part confirmée par la petitesse du terme | I — II |. Les valeurs de g et $\rho \frac{e}{mc}$ qui figurent au tableau sont les moyennes de celles déduites des mesures I et II que nous n'y avons pas fait figurer séparément.

Tableau II

	T_{00}	T_m	T_δ	M	$I . 10^2$	$\frac{\delta}{T} . 10^3$	2A	l	$\bar{g}$	$\overline{\rho \frac{e}{mc}}$	|I—II|
e	2,529	2,533	2,530	405,5 ± 0,5	9,578 ± 0,02	7,760 ± 0,009	17,84 ± 0,02	226,85 ± 0,1	2,012 ± 0,015	0,994 ± 0,007	0,001

Les résultats de toutes les mesures effectuées sur les deux échantillons de fer figurent au tableau III. On constate que les trois fers ne semblent pas se distinguer par leurs facteurs de Landé ; les différences observées entre les trois valeurs moyennes $\bar{g}$ sont inférieures à 1 o/o et se situent dans les limites des erreurs. Nous avons donc cru pouvoir rassembler ces huit valeurs en une seule moyenne et attribuer au fer quel que soit son état ou son origine un seul facteur de Landé.

Tableau III

	g	| I — II |	$\bar{g}$
Fer industriel trempé.	2,020 2,008 1,980	0,022 0,012 0,006	2,003
Fer industriel recuit	1,991 1,992 2,041	0,018 0,003	2,008
Fer du carbonyle	2,012 2,016	0,001 0,005	2,014

Le tableau IV donne les nombres relatifs à ce résultat d'ensemble. $| I — II |_{max.}$ est la valeur maxima observée de ce terme pour les

huit mesures faites, $\overline{|I - II|}$ leur moyenne ; l'erreur indiquée pour $\bar{g}$ est l'erreur moyenne. Le faible écart qui subsiste entre notre résultat expérimental et la valeur théorique 2 se situe près des limites des erreurs. Nous croyons donc pouvoir poser pour le facteur de Landé du fer à son état ferromagnétique $g = 2,00$.

§ **18. Le nickel.** — Nous avons déjà indiqué au tableau I les différentes grandeurs relevées au cours d'une mesure d'un nickel pur du carbonyle. Les résultats d'ensemble des deux mesures effectuées sur le nickel figurent au tableau IV. Ici encore la valeur de g trouvée nous permet de poser $g = 2,00$, l'écart observé se situant près des limites des erreurs.

Tableau IV

	Nombre de mesures	$\|I - II\|_{max.}$	$\overline{\|I - II\|}$	$\overline{\rho \frac{e}{mc}}$	$\bar{g}$
Fe. . . .	8	0,022	0,010	0,996	2,008 ± 0,007
Ni. . . .	2	0,004	0,002	1,002	1,996 ± 0,003

§ **19. Le cobalt.** — Nous n'avons pas pu mener à bien les mesures sur le cobalt à cause de sa grande dureté magnétique. Celle-ci réduit dans des proportions considérables le moment magnétique qu'on peut normalement atteindre dans les champs faibles disponibles. De plus elle empêche l'orientation totale du vecteur aimantation dans la direction de l'axe géométrique de la tige ; la tige coulée possède alors un moment horizontal trop important pour permettre la mesure d'un facteur de Landé par la méthode utilisée.

Nous avons essayé de tourner la difficulté. La dureté magnétique du cobalt est due à sa structure hexagonale qui entraîne une forte anisotropie magnétique. A basse température l'axe hexagonal du cristal est axe de facile aimantation. Vers 330° C cette anisotropie s'atténue et au-dessus de cette température le plan perpendiculaire à l'axe devient plan de facile aimantation. Aux environs de 330° C le cobalt est magnétiquement isotrope comme à l'état cubique auquel il passe à 472° C. Cette dernière transformation est irréversible et le corps ne se retrouve à l'état hexagonal qu'au-dessous de 414° C. Nous avons mesuré ces températures pour un cobalt électrolytique pur à 99,9 o/o de Co fourni par l'Union Minière du Haut Katanga.

Nous avons tout d'abord pensé abaisser la température d'isotropie magnétique à la température ambiante. Une addition de quelques o/o de fer (26), de palladium (27) ou de cuivre abaisse effectivement cette

température d'une centaine de degrés. Nous n'avons cependant pu trouver un alliage riche en cobalt, de structure hexagonale et magnétiquement isotrope à la température ambiante, ce qui nous aurait permis de mesurer son facteur de Landé dans les mêmes conditions que pour le fer et le nickel. Nous avons donc cherché à ne satisfaire qu'à la condition la plus nécessaire, à savoir réduire le moment horizontal de la tige.

A cet effet il fallait essayer de faire de l'axe géométrique d'une tige d'un alliage hexagonal du cobalt un axe de facile aimantation. Dans ce but nous avons coulé une tige de Co-Ni à 8 o/o at. de nickel. L'addition du nickel (26) permet de supprimer l'état du cobalt à facile aimantation dans le plan perpendiculaire à l'axe hexagonal. Cette tige a été recuite aux environs de 700° C dans un champ magnétique intense parallèle à son axe puis refroidie lentement. Lors du refroidissement la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ où l'axe hexagonal est de facile aimantation se fait directement. Il était donc permis de supposer que les axes hexagonaux s'orienteraient dans la direction du champ et que la tige posséderait une direction d'aimantation privilégiée suivant son axe géométrique. L'amélioration apportée par ce traitement était sensible, mais insuffisante pour réduire le moment horizontal à des proportions qui auraient permis une mesure convenable de l'effet gyromagnétique de la tige.

VI. — Les alliages isoélectroniques.

§ 20. Le problème des alliages isoélectroniques. — Au cours d'une étude des moments atomiques des alliages ferromagnétiques du groupe fer, cobalt, nickel, R. Forrer (15, 16) souleva le problème relatif aux différences des moments d'alliages de même densité électronique. En effet des alliages du groupe Fe-Co-Ni de différentes compositions mais de même titre électronique moyen — d'où leur nom d'alliages isoélectroniques — de même structure cristalline et de distances réticulaires presque identiques se distinguent pourtant par des moments atomiques et des points de Curie différents. Les différences entre points de Curie s'expliquent naturellement puisque cette température mesure l'énergie d'interaction entre atomes voisins et traduit donc un phénomène localisé différent suivant les atomes en présence. Il n'en est pas de même pour le moment atomique dont la valeur observée est le résultat d'une mesure moyenne : des alliages à même densité électronique devraient donc posséder des moments identiques. Les différences de moments extrêmes observées sont données par les alliages binaires des éléments Fe-Co-Ni de même nombre électronique moyen. Le graphique de la figure 11 représente

les moments de ces alliages portés en fonction de leurs nombres électroniques moyens. Les différences de moments dépassent 10 o/o dans la partie gauche du graphique entre les ferrocobalts et les ferronickels qui cristallisent dans le réseau du tube centré.

R. Forrer (16) suggéra une explication du comportement de ces alliages qui entrait dans le cadre de son essai général d'interprétation des moments atomiques des alliages Fe-Co-Ni. Il proposa une décomposition du moment de ces éléments et alliages en deux parties, hypothèse depuis lors justifiée par les travaux expérimentaux de

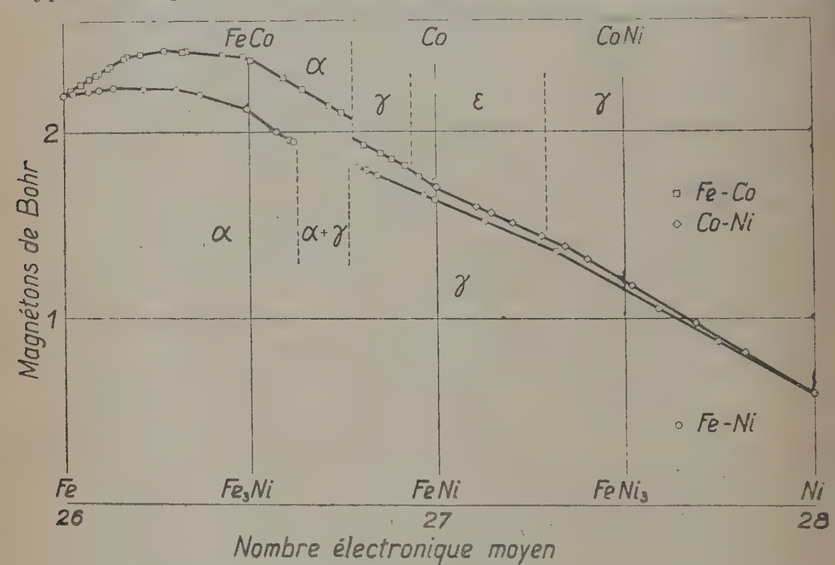


Fig. 11. — Les moments atomiques des alliages binaires du groupe du fer portés en fonction de leur titre électronique moyen.

P. Taglang (17, 18). D'après cette subdivision le moment total observé serait constitué :

1° d'un moment de base indépendant du point de Curie et constant pour un nombre électronique donné mais variable avec celui-ci ; d'après P. Taglang ce moment augmente de 1 magnéton de Bohr par électron solitaire de la couche $3d$ pour les alliages qui cristallisent dans le réseau du cube à faces centrées ;

2° d'un moment supplémentaire assez faible en relation avec la température de Curie [1] et variable suivant la composition de l'alliage malgré la constance du titre électronique moyen.

[1] Les expériences de P. Taglang ont montré que cette relation est linéaire.

Le moment de base dans cette conception était attribué au spin des électrons $3d$, le moment supplémentaire à un moment orbital d'intensité variable suivant la composition des alliages. Cette dernière hypothèse s'appuyait sur les résultats des expériences gyromagnétiques de Barnett. Ces résultats indiquent en effet pour les éléments et alliages du groupe du fer une faible participation variable de moment orbital au moment total dû principalement au spin de l'électron. Si les hypothèses émises par R. Forrer sur la nature de ces moments étaient correctes elles devaient pouvoir être vérifiées par la mesure des facteurs de Landé de deux alliages de même nombre électronique moyen : la différence observée des moments devrait se traduire par une différence correspondante des facteurs de Landé. Nous avons voulu effectuer cette vérification expérimentale.

A cet effet nous avons mesuré les constantes gyromagnétiques des deux alliages extrêmes de deux séries d'alliages de même densité électronique. Les alliages à étudier doivent posséder des écarts de moment assez importants pour permettre leur distinction nette par la mesure de leurs facteurs de Landé au cas où ceux-ci seraient variables. Les alliages choisis appartiennent aux séries isoélectroniques de 26,5 et 27 électrons par atome.

§ 21. Alliages de densité électronique 27. — Une série complète de ces alliages isoélectroniques avec le cobalt a été étudiée par P. Taglang (17). Ces alliages de composition variable en Co et en FeNi à 50 o/o at. cristallisent dans le système du cube à faces centrées lorsque leur concentration en Co est inférieure à 90 o/o. La figure 12 extraite du travail de P. Taglang permet de reconnaître la variation linéaire des moments atomiques de ces alliages en fonction de leurs points de Curie.

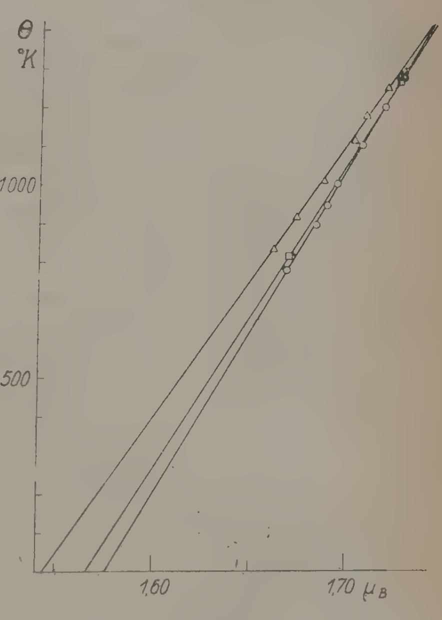


Fig. 12. — Points de Curie et moments atomiques de trois séries d'alliages isoélectroniques de titre électronique 27 (d'après P. Taglang).

Les deux alliages que nous avons étudiés sont le composé FeNi à 50 o/o at. et un alliage ternaire : (FeNi)-Co à 73,5 o/o at. de Co.

Le moment de ce dernier est de 1,728 μ_B et est supérieur de 3,3 o/o à celui de FeNi qui est de 1,673 μ_B. Les points de Curie de ces deux alliages se situent respectivement à 990° C et 527° C. Les tiges à mesurer ont été coulées à partir des alliages à étudier préalablement préparés par fusion sous vide au four à haute fréquence; leurs constituants sont du fer et du nickel du carbonyle et du cobalt électrolytique.

Les résultats des mesures des rapports gyromagnétiques de FeNi et de (FeNi)-Co 73,5 o/o at. sont rassemblés dans le tableau V. Les valeurs de g, obtenues pour ces deux alliages ne diffèrent que de 1,5 o/o. Cet écart qui est en plus de sens contraire à celui prévu au cas où la différence des moments des deux alliages était due à une variation de g, ne peut donc pas correspondre à celui observé des moments des deux alliages. D'autre part les deux facteurs de Landé trouvés diffèrent individuellement de moins de 1 o/o de 2,00. Il semble donc qu'il soit permis de poser pour les facteurs de Landé de FeNi et de (FeNi)-Co 73,5 o/o at. Co : $g = 2{,}00$. Les différences des moments atomiques de ces deux alliages ne se traduisent donc pas par des facteurs de Landé différents.

TABLEAU V

	T_{00}	T_m	T_δ	M	I	$\frac{\delta}{T} \cdot 10^3$	2A	l	$\overline{g}$	$\overline{\rho \frac{e}{mc}}$	|I - II
FeNi . . .	2,920	2,917	2,912	393,9 ± 0,4	0,1278 ± 0,0003	6,783 ± 0,005	15,03 ± 0,02	227,0 ± 0,1	1,988 ± 0,017	1,006 ± 0,009	0,002
(FeNi)-Co 73,5 o/o at. Co.	2,969	2,971	2,967	335,1 ± 0,4	0,1321 ± 0,0003	6,353 ± 0,007	13.03 ± 0,02	227,0 ± 0,1	2,017 ± 0,022	0,992 ± 0,011	0,004

§ 22. **Alliages de densité électronique 26,5.** — Les deux autres alliages mesurés sont les deux alliages binaires extrêmes de la série à densité électronique 26,5. Ce sont l'alliage FeCo et le composé Fe_3Ni qui cristallisent tous deux à basse température dans le réseau du cube centré. Le moment de FeCo qui est de 2,42 μ_B (28) dépasse de 14,1 o/o celui de Fe_3Ni qui est de 2,12 μ_B (29). Ces deux alliages ne possèdent pas de points de Curie réels puisqu'ils passent tous deux à haute température à l'état γ non ferromagnétique du cube à faces centrées avant d'avoir perdu leur aimantation spontanée. Cette transformation s'effectue pour FeCo à 980° C, pour Fe_3Ni elle débute à 512° C et s'achève à 568° C; cette dernière transformation est d'ailleurs irréversible puisque revenant de haute température Fe_3Ni ne recommence à

se transformer vers l'état α qu'à partir de 108° C et ne se trouve entièrement à cet état qu'à 30° C. Pour avoir ce composé avec certitude entièrement à l'état α il est utile de le maintenir pendant quelque temps à la température de l'air liquide. Les points de Curie virtuels de FeCo et Fe_3Ni s'extrapolent respectivement vers 1 100° C et 700° C. Les tiges mesurées ont été coulées comme les précédentes à partir des alliages à étudier préparés par fusion sous vide de leurs constituants : fer et nickel du carbonyle et cobalt électrolytique.

Les résultats des mesures des rapports gyromagnétiques de FeCo et de Fe_3Ni sont rassemblés dans les tableaux VI et VII. Au tableau VI figurent les valeurs détaillées d'une mesure sur FeCo. Les résultats d'ensemble des trois mesures faites se trouvent dans le tableau VII. La valeur de g déduite de ces expériences particulièrement sûres permet d'attribuer à FeCo un facteur de Landé réel $g = 2{,}00$, les faibles écarts observés entre cette valeur et les valeurs expérimentales sont insignifiants.

Tableau VI

	T_∞	T_m	T_δ	M	I	$\frac{\delta}{T} \cdot 10^3$	2A	l	$\bar{g}$	$\rho \overline{\frac{e}{mc}}$	|I-II|
FeCo	2,879	2,877	2,881	365,0 ± 0,3	0,1242 ± 0,0003	6,651 ± 0,008	14,46 ± 0,02	227,0 ± 0,1	2,007 ± 0,017	0,997 ± 0,009	0,002
Fe_3Ni	2,815	2,802	2,811	58,11 ± 0,16	0,1187 ± 0,0002	3,495 ± 0,007	4,42 ± 0,02	227,0 ± 0,1	2,070 ± 0,072	0,966 ± 0,036	0,023

Tableau VII

	Nombre de mesures	$\lvert I - II \rvert_{max.}$	$\overline{\lvert I - II \rvert}$	$\bar{g}$	$\rho \overline{\frac{e}{mc}}$
FeCo .	3	0,011	0,006	1,998 ± 0,015	1,001 ± 0,007

Les résultats de la mesure du rapport gyromagnétique de Fe_3Ni se trouvent dans le tableau VI. La mesure de ce composé présente une certaine difficulté due à sa dureté magnétique déjà appréciable. Celle-ci est donnée d'après Peschard (29) par un coefficient de dureté $a = 29$ à 16° C, alors que pour le fer le même coefficient est de 6,5 à la même température. Cette différence de dureté est suffisante pour

donner à la tige de Fe_3Ni un moment horizontal plusieurs fois plus grand que celui d'une tige de fer. Pour la même raison la tige possède dans les champs faibles disponibles un moment magnétique assez petit ; il faut donc réduire le décrément logarithmique du système oscillant pour lui assurer une amplitude de résonance acceptable. La mesure a été faite sous une pression réduite à environ 1/10 de millimètre de mercure. L'erreur commise, au cours de cette mesure, comparée à celles de nos autres expériences, est élevée. Elle se traduit par l'importance du terme | I — II | . Les difficultés que présente la mesure sur cette substance sont un exemple de celles qui rendent la mesure de l'effet gyromagnétique du cobalt impossible ; la dureté magnétique de celui-ci dépasse largement celle de Fe_3Ni. Le facteur de Landé mesuré de Fe_3Ni est donc entaché d'une erreur assez importante. Par suite une valeur réelle $g = 2,00$ est compatible avec les résultats de l'expérience. Cette opinion est appuyée par les conclusions auxquelles nous ont conduit les mesures effectuées sur le composé FeNi et son alliage isoélectronique. De toute façon l'écart de 3,5 o/o qui sépare les deux valeurs de g trouvées pour les alliages de la deuxième série est insuffisant pour permettre une interprétation de la différence de 14,1 o/o des moments atomiques des deux alliages considérés.

Nous admettons donc aussi pour FeCo et Fe_3Ni $g = 2,00$.

VII. — Les résultats et leur interprétation.

§ 23. Les résultats. Considérations critiques. — Les résultats de toutes nos expériences gyromagnétiques sont rassemblés dans le tableau VIII. Nous avons vu qu'un facteur de Landé $g = 2,00$ pouvait être attribué à toutes les substances mesurées et que les différences

TABLEAU VIII

	Fe	Ni	FeNi	(FeNi)-CO 73,5 o/o at. Co	FeCo	Fe_3Ni
$\rho \frac{e}{mc}$ . .	0,996 ± 0,004	1,002 ± 0,002	1,006 ± 0,009	0,992 ± 0,011	1,001 ± 0,007	0,966 ± 0,036
g . . .	2,008 ± 0,007	1,996 ± 0,003	1,988 ± 0,017	2,017 ± 0,022	1,998 ± 0,015	2,070 ± 0,072

constatées entre cette valeur et celles observées se trouvaient dans les limites des erreurs. Cet écart est inférieur à 0,5 o/o pour Fe, Ni et FeCo, inférieur à 1 o/o pour FeNi et (FeNi)-Co 73,5 o/o at. ; seul le facteur de Landé observé de Fe_3Ni dont la mesure est particulièrement délicate s'écarte de plus de 1 o/o de 2. L'attribution aux ferromagnétiques étudiés d'un facteur $g = 2{,}00$ est d'autre part confirmée par le fait que la moyenne arithmétique des facteurs observés de Fe, Ni, FeNi, (FeNi)-Co 73,5 o/o at., et FeCo est de $\bar{g} = 2{,}001 \pm 0{,}005$.

Ces résultats diffèrent de ceux de Barnett. Celui-ci indique dans son dernier travail (12) pour Fe, Ni, FeNi, FeCo, des facteurs dont la moyenne s'établit à 1,920, pour Fe_3Ni un facteur $g = 1{,}970$ supérieur de 2,6 o/o à cette moyenne.

Nous ne pensons pas que nos mesures aient été affectées d'une erreur systématique grave. La fidélité et la sûreté de fonctionnement de notre appareil que nous avons contrôlées pendant plus d'un an rendent cette présomption peu probable De plus la sensibilité du montage utilisé et la précision élevée atteinte auraient certainement permis de déceler les différences relatives entre facteurs de Landé si celles-ci existaient, notamment dans les alliages de densité électronique 26,5, même au cas où les valeurs absolues trouvées eussent été fausses et affectées d'une erreur systématique importante. Nous croyons donc que nos résultats nous permettent d'attribuer avec certitude un facteur de Landé $g = 2{,}00$ à tous les corps étudiés.

§ 24. **Interprétation des résultats.** — Nous considérerons séparément les conclusions que l'on peut tirer de ces mesures, d'une part pour l'étude des éléments et alliages ferromagnétiques, d'autre part pour celle des alliages isoélectroniques.

1° *Eléments et alliages du groupe* Fe-Co-Ni. — Les valeurs de g du fer, du nickel et des quatre alliages cités déduites de l'expérience nous ont permis de poser pour leur facteur de Landé réel $g = 2{,}00$. Des six substances étudiées trois cristallisent dans le réseau du cube centré et trois dans celui du cube à faces centrées. Ces deux groupes comprennent chacun un élément et deux alliages constitués par des éléments ferromagnétiques. Comme d'autre part ces six corps se répartissent sur tous les points intéressants du graphique de la figure 11 et que cette courbe ne montre aucune irrégularité surprenante il est probable qu'on puisse généraliser et s'attendre à ce que les deux réseaux du cube centré et du cube à faces centrées soient caractérisés par un facteur de Landé égal à 2 quels que soient les atomes du groupe Fe-Co-Ni en présence. L'électron tournant serait donc seul responsable de l'aimantation apparente des ferromagnétiques du groupe fer, cobalt, nickel qui cristallisent dans l'un de ces deux systèmes cubiques. Cette conclusion est particulièrement inté-

ressante dans le cas des ferrocobalts et des ferronickels dont les moments atomiques dépassent souvent largement la moyenne des moments de leurs constituants.

Puisque l'électron tournant est seul porteur de moment dans ces alliages les moments atomiques observés mesurent les nombres moyens d'électrons porteurs de moment par atome à condition que ceux-ci contribuent tous à l'aimantation atteinte à la saturation. Suivant les vues admises actuellement ce chiffre correspond au nombre moyen de trous de la couche d'électrons $3d$ de ces atomes. L'interprétation souvent donnée des moments fractionnaires des ferromagnétiques attribués à une faible contribution de moment orbital au moment de base des spins n'est donc pas valable.

Si les électrons porteurs de moment sont effectivement les électrons solitaires de la couche $3d$, ceux-ci doivent cependant posséder individuellement un moment orbital. Comme ces moments d'orbite ne se traduisent par aucune manifestation macroscopique il faut supposer qu'en moyenne ils se compensent d'atome en atome. Ces conclusions ne sont évidemment valables que si l'on suppose que la mesure de l'effet gyromagnétique faite dans les champs faibles utilisés donne le même résultat qu'une mesure effectuée dans un champ fort lorsque l'échantillon se trouve à la saturation magnétique.

2° *Les alliages isoélectroniques.* — Les facteurs de Landé trouvés pour les quatre alliages étudiés qui sont isoélectroniques deux à deux peuvent correspondre comme nous l'avons vu à des facteurs réels $g = 2{,}00$.

Les moments atomiques différents des alliages cubiques de même densité électronique ne se traduisent donc pas par des facteurs de Landé différents. Ces différences de moment ne peuvent donc être attribuées à un moment orbital variable suivant les constituants de l'alliage et qui s'ajouterait à un moment de base constant pour le nombre électronique donné dû au spin des électrons porteurs de moment. Même si le moment total de ces alliages peut être considéré comme composé de deux parties distinctes, d'un moment de base indépendant du point de Curie et d'un faible moment supplémentaire en relation avec le point de Curie. ceux-ci doivent tous deux être attribués au seul spin des électrons porteurs de moment. Les moments atomiques mesurés de ces alliages représentent alors exactement le nombre moyen d'électrons porteurs de moment c'est-à-dire le nombre moyen d'électrons solitaires de la couche $3d$, à condition encore que ceux-ci contribuent tous à l'aimantation atteinte à la saturation.

Les moments magnétiques et les points de Curie sont les seules grandeurs variables caractéristiques des propriétés magnétiques atomiques d'alliages à même densité électronique ; on peut donc supposer avec R. Forrer que ces grandeurs sont en relation entre elles.

De nos mesures et de celles de P. Taglang il résulterait alors que pour des alliages isoélectroniques le nombre moyen d'électrons solitaires de la couche $3d$ serait linéairement variable avec le point de Curie malgré la constance du nombre électronique moyen de ces alliages. On en déduit que l'énergie d'interaction à laquelle il faut attribuer le point de Curie serait en relation linéaire avec une activation partielle des électrons de la couche incomplète $3d$ des atomes porteurs de moment vers des états supérieurs $4s$ ou $4p$. Ce point de vue a été développé théoriquement par P. Taglang (30) et il est probable que cette conclusion soit valable pour tous les ferromagnétiques où le spin de l'électron est seul porteur effectif de moment.

VIII. — Conclusions.

Nous avons mesuré par la méthode de résonance d'Einstein-de Haas à l'aide d'un montage expérimental perfectionné les facteurs de Landé du fer et du nickel que nous avons trouvés égaux à 2. Ces mesures confirment avec une précision accrue les résultats obtenus par Sucksmith, Chattock et Bates. Comme eux nous attribuons les moments atomiques mesurés du fer et du nickel au seul spin de l'électron. Nos mesures nous permettent d'étendre la même conclusion aux alliages suivants : FeNi, (FeNi)-Co 73,5 o/o at., FeCo, Fe_3Ni et plus généralement aux alliages cubiques des éléments fer, cobalt, nickel. Enfin nous avons pu attribuer au fer quel que soit son état ou son origine un seul facteur de Landé. Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Barnett.

Les quatre alliages mesurés sont deux à deux des alliages de même densité électronique. Puisque leur facteur de Landé est égal à 2, leurs différences de moment ne peuvent être attribuées à un moment orbital variable qui s'ajouterait à un moment de base dû au spin des électrons porteurs de moment. Les moments atomiques de ces alliages, dus au seul spin de l'électron, mesurent le nombre moyen des électrons solitaires de la couche $3d$, si ceux-ci contribuent tous à l'aimantation à saturation. Ce nombre est variable avec le point de Curie et traduit une activation partielle des électrons $3d$ vers des états supérieurs, en relation avec l'énergie d'interaction. Ce résultat pourrait s'appliquer à tous les ferromagnétiques dont le facteur de Landé est égal à 2.

(Travail effectué à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg, sous les auspices du Centre National de la Recherche Scientifique).

BIBLIOGRAPHIE

1. S. J. Barnett. — *Phys. Rev.*, 1915, **6**, 239.
2. A. Einstein et W. J. de Haas. — *Verhandl. der Deutschen Phys. Gesellschaft*, 1915, **17**, 152.
3. J. Q. Stewart. — *Phys. Rev.*, 1918, **11**, 100.
4. E. Beck. — *Ann. der Physik*, 1919, **60**, 109.
5. G. Arvidson. — *Phys. Zeits.*, 1920, **21**, 88.
6. A. Classen. — *Phys. Berichte*, 1923, **4**, 359.
7. W. Sucksmith et L. J. Bates. — *Proc. Roy. Soc.*, 1923, **104**, 499.
8. A. P. Chattock et L. F. Bates. — *Roy. Soc. Phil. Trans.*, 1923, A, **223**, 257.
9. D. F. Ray-Chaudhuri. — *Ind Journ. Phys.*, 1935, **9**, 383.
10. S. J. Barnett. — *Le Magnétisme*, **2**, 203 (Réunion d'Étude sur le Magnétisme, Strasbourg, 1939).
11. S. J. Barnett. — *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Science*, 1940, **73**, 402.
12. S. J. Barnett. — *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Science*, 1944, **75**, 109.
13. F. Coeterier et P. Scherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1932, **5**, 217.
14. F. Coeterier. — *Helv. Phys. Acta*, 1935, **8**, 522.
15. R. Forrer. — *Journ. de Phys.*, 1939, **10**, 181.
16. R. Forrer. — *Journ. de Phys.*, 1940, **1**, 74.
17. P. Taglang. — *C. R.*, 1949, **229**, 704.
18. P. Taglang. — *C. R.*, 1949, **229**, 994.
19. J. W. Fisher. — *Proc. Phys. Soc.*, 1922, **34**, 177; *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A, **109**, 7.
20. S. J. Barnett. — *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 115; *Proc. Amer. Acad.*, 1933 [7], **68**, 229.
21. O. von Auwers. — *Naturwissensch.*, 1935, **23**, 202.
22. O. Richardson. — *Phys. Rev.*, 1908, **26**, 248.
23. C. J. Gorter et B Kahn. — *Physica*, 1940, **7**, 753.
24. F. Galavics. — *Helv. Phys. Acta*, 1939, **12**, 581.
25. C. E. Wynn-Williams. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A, **136**, 312.
26. R. Forrer, R. Baffie et P. Fournier. — *Journ. de Phys.*, 1945, **6**, 51.
27. G. Grube et O Winkler. — *Zeitsch. f Elektrochem.*, 1935, **41**, 52.
28. P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. de Phys.*, 1929, **12**, 297.
29. M. Peschard. — *Thèse Strasbourg*, 1925.
30. P. Taglang. — *Thèse Strasbourg*, 1950.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1304, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2285. — 1-1951.

LES CONSTANTES DE LA DIFFUSION RAYLEIGH DANS LES GAZ ET LES LIQUIDES

Par Gérard de VAUCOULEURS

SOMMAIRE. — Exécution d'un programme de recherches tracé par M. J. Cabannes en 1928, et portant sur la détermination précise des facteurs de dépolarisation ρ et de diffusion R de la lumière diffusée par quelques gaz et liquides fondamentaux : argon, air, chlorure d'éthyle (vapeur), éther et benzènes (liquides).

Le mémoire comprend trois parties :

I. Etalonnages et déterminations auxiliaires.

II. Mesure des facteurs de diffusion et de dépolarisation.

III. Discussion et interprétation des résultats.

Les mesures ont été faites par la méthode photographique, sur film de 35 mm., avec un objectif de cinéma à court foyer.

La source était une fraction, bien délimitée par un diaphragme (1×2 mm.), de l'image d'une lampe à vapeur de mercure (SP 500). L'image du diaphragme (agrandie 4 fois) était projetée dans le tube en croix par un bon objectif donnant un faisceau très peu convergent (correction de convergence nulle).

Les différentes raies du mercure étaient isolées par des combinaisons de filtres liquides ou solides placés soit sur le faisceau incident, soit sur le diffusé, soit par moitié sur chacun d'eux.

Les plages ont été mesurées avec un densitomètre photoélectrique spécialement étudié.

Les mesures de ρ par la méthode de Cornu ont donné :

pour les gaz, en lumière totale ($\lambda \sim 4\,650$ A), et vers $t = 22^{\circ}$ C :

Chlorure d'éthyle.	$\rho = 0{,}0145$ $\pm$ 0005	Air	$\rho = 0{,}0310$ $\pm$ 0005

la valeur relative à l'air diffère sensiblement de celle précédemment admise :

pour les liquides, à $t = 20^{\circ}$ C :

		5 840	5 440	4 650	4 350
Ether.	ρ	0,0700 $\pm$ 0005		0,0730 $\pm$ 0005	
Benzène.	ρ	0,4265 $\pm$ 0005	0,4305 $\pm$ 0010	0,4345 $\pm$ 0005	0,4350 $\pm$ 0005
	ρ_0	0,430	0,431	(0,4345)	0,436

(Pour l'éther, chaque valeur couvre deux longueurs d'onde : 0,0700 pour 5 840–5 440, 0,0730 pour 4 650–4 350 ; première ligne : λ.)

...blication périodique éditée avec le concours
...Centre National de la Recherche Scientifique.

Pour le benzène, on a calculé les valeurs de ρ_0, relatives à l'ensemble de la raie Rayleigh et du spectre Cabannes-Daure, en corrigeant les valeurs mesurées ρ de l'influence des raies Raman.

La variation spectrale de l'anisotropie optique moléculaire, mise ainsi en évidence pour la première fois avec sûreté, est en bon accord avec celle que permettait de prévoir la formule de Havelock, d'après la relation théorique entre ρ et la constante de Kerr.

Les mesures de **R**, faites par une méthode de double pesée à tare constante, par rapport à un diffuseur soigneusement étalonné en valeur absolue, ont donné *pour les gaz* les valeurs suivantes, réduites aux conditions normales (0°, 760 mm.), et relatives à $\lambda = 4\,350 \pm 2$ e. p. A.

	Argon	Air	C_2H_5Cl
$10^8 R_0$	1,688	1,818	26,25
	± 015	± 016	± 30
$10^{-23} N_0$	5,99	5,98	6,09
	± 07	± 07	± 10

les valeurs du nombre d'Avogadro N_0 sont déduites de R_0 par la formule de Rayleigh-Cabannes :

$$R_0 = \frac{\pi^2}{2n_0\lambda^4}(\mu_0^2 - 1)^2\gamma\,\frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}.$$

L'air et l'argon ($\gamma = 1$) donnent une valeur de N_0 en excellent accord avec la valeur actuellement admise ($O - C = -0{,}6$ o/o).

Le chlorure d'éthyle donne aussi une valeur convenable de N_0 en admettant l'équation d'état $pV = \alpha T(1 - B/V)$ avec $B = +0{,}049$ et $\gamma = 1 + 2B/V$.

On en conclut que dans la limite de précision des mesures ($\sim \pm 1$ o/o) la formule de Rayleigh-Cabannes généralisée s'applique à tous les gaz, isotropes ou non, parfaits ou non.

La théorie généralement acceptée depuis les travaux de Rocard de la diffusion Rayleigh *dans les liquides* est rappelée, les résultats de sa comparaison avec les mesures pour $t = 20°$ C sont réunis dans le tableau suivant :

	Ether			Benzène		
λ	5 840	5 440	4 350	5 840	5 440	4 350
10^6 R obs.	3,1	4,1	10,1	8,7	11,8	31,8
e. p.	± 1	± 15	± 1	± 2	± 3	± 3
(O − C)/C	+ 14,9 o/o	+ 13,4 o/o	+ 9,3 o/o	+ 14,4 o/o	+ 14,4 o/o	+ 14,5 o/o
e. p.	± 3,8	± 4,0	± 1,1	± 2,6	± 3,0	± 1,1

Il apparaît que l'expression théorique donne pour R des valeurs trop faibles de 10 o/o (éther) à 15 o/o (benzène) et que l'erreur relative sur le benzène est indépendante de λ ; par suite le terme en $(\mu^2 - 1)^2$ représente bien l'allure de la variation spectrale en valeur relative. Il en est proba-

blement de même pour l'éther, sous réserve de l'influence des raies Raman.

La comparaison des valeurs de $(O - C)/C$ (complétées pour le cas de l'eau à l'aide de données extérieures) à celles du rapport $(\beta - \chi)/\beta = (C_p - C_v)/C_v$ donnant, d'après les théories actuelles, l'intensité relative de la composante centrale du triplet Rayleigh.

	Eau	Ether	Benzène
$(\beta - \chi)/\beta$.	0 o/o	25 o/o	31 o/o
$(O - C)/C$.	$-(1{,}5 \pm 2)$ o/o	$+(10{,}5 \pm 1{,}0)$ o/o	$+(14{,}5 \pm 1{,}0)$ o/o

montre que la correction à apporter à la formule théorique croît en même temps que l'intensité relative de la composante centrale et s'annule avec elle.

On est ainsi amené à supposer que l'erreur de la théorie actuelle de la diffusion Rayleigh dans les liquides porte essentiellement sur l'intensité de la composante centrale du triplet Rayleigh et non sur celles des composantes Brillouin latérales ou du spectre Cabannes-Daure.

Dans ces conditions, les données précédentes conduisent à prévoir pour l'intensité relative de la composante centrale (composantes Brillouin $= 0{,}5 + 0{,}5$) des valeurs notablement différentes des valeurs théoriques, mais qui se trouvent être en accord remarquable avec celles observées directement par Venkateswaran au moyen de l'analyse interférentielle de la raie Rayleigh :

Liquide. . . .	Théorie	Prévu	Observé
Ether	0,33	0,45	0,45
Benzène . . .	0,44	0,80	0,97

On en conclut que la théorie de la diffusion Rayleigh dans les liquides doit être sérieusement révisée et que l'effort d'amélioration de la théorie doit porter sur une meilleure analyse des phénomènes donnant naissance à la composante centrale du triplet Rayleigh.

INTRODUCTION

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique se propage dans un milieu autre que le vide, une fraction de l'énergie transportée se trouve diffusée dans toutes les directions par les atomes ou les molécules de ce milieu : c'est le phénomène de la diffusion moléculaire de la lumière découvert et expliqué d'abord par lord Rayleigh (1899).

L'analyse spectrographique de la lumière diffusée montre que celle-ci comprend d'une façon générale et par ordre d'intensité décroissante :

a) Une radiation non changée de longueur d'onde : la « raie Rayleigh », que l'analyse interférométrique permet de résoudre à son tour en un certain nombre de composantes prévues par L. Brillouin (1921).

b) Au voisinage immédiat de la raie Rayleigh et symétriquement disposé par rapport à celle-ci, un spectre continu, d'intensité rapidement décroissante, découvert par Cabannes et Daure (1928).

c) Les raies plus ou moins eloignées de la raie Rayleigh, et d'intensités généralement très faibles par rapport à elle, découvertes par Raman (1928).

On convient généralement d'appeler « diffusion Rayleigh » l'ensemble de la raie Rayleigh et du spectre Cabannes-Daure, qui sont mesurés comme un tout lorsqu'on opère avec un spectrographe à fente large ou avec des filtres à bande passante étendue.

A la fin de son traité classique sur la diffusion moléculaire de la lumière [1], J. Cabannes traçait, en 1928, un programme de recherches expérimentales susceptible de permettre un contrôle plus rigoureux des formules théoriques relatives à la diffusion Rayleigh dans les gaz et un choix entre les diverses formules proposées pour représenter celle-ci dans les liquides.

Malgré les très nombreuses études consacrées à la diffusion moléculaire depuis cette époque, ce programme n'avait pas été exécuté jusqu'à maintenant, car entre temps l'attention des chercheurs s'est déplacée vers les domaines plus neufs que constituent d'une part l'étude de l'effet Raman et d'autre part celles de l'effet Cabannes-Daure et de la structure fine de la raie Rayleigh [2].

Mais si l'analyse de ces particularités nouvelles a été effectivement susceptible d'apporter plus aisément des données plus directes sur la structure individuelle et l'arrangement des molécules au sein de la matière, il n'en restait pas moins important d'assurer plus parfaitement les bases expérimentales de l'interprétation théorique du phénomène classique fondamental, car d'une part les quelques travaux relatifs à la diffusion Rayleigh publiés depuis 1928 [3, 4, 5] n'ont toujours pas permis de choisir sans équivoque entre les formules de diffusion relatives aux liquides et, d'autre part, depuis cette époque, des doutes se sont même fait jour quant à la validité des formules relatives aux gaz, du moins dans leur application à l'absorption atmosphérique [6, 7].

Le présent travail a eu pour objet de déterminer les constantes de la diffusion Rayleigh de quelques gaz et liquides fondamentaux avec une précision suffisante pour fournir des critères certains de la validité des formules théoriques.

Programme. — Le programme tracé par J. Cabannes en 1928 ([1], p. 299), complété par l'étude de l'air, comprend les points suivants :

1° Détermination en valeur absolue du facteur de diffusion (ou rapport de Lord Rayleigh R) de l'argon pour retrouver la valeur du nombre d'Avogadro, afin de vérifier avec précision la formule primitive de Rayleigh sur un gaz parfait isotrope.

2° Comparaison des facteurs de diffusion de l'air et de l'argon et mesure du facteur de dépolarisation ρ de l'air, afin de vérifier la formule généralisée de Rayleigh-Cabannes pour un gaz parfait anisotrope et de confirmer la validité de son application à l'atmosphère.

3° Comparaison des facteurs de diffusion de la vapeur de chlorure d'éthyle et de l'argon (et mesure du facteur de dépolarisation), afin de contrôler la validité de la formule de Rayleigh-Cabannes pour un gaz éloigné de l'état parfait.

4° Comparaison des facteurs de diffusion du chlorure d'éthyle gazeux et de l'éther éthylique liquide de façon à relier directement la diffusion moléculaire des liquides à celle des gaz.

5° Comparaison des facteurs de diffusion de l'éther éthylique liquide et du benzène liquide, accompagnée d'une détermination très précise de facteurs de dépolarisation, afin de confronter les diverses formules théoriques proposées pour représenter la diffusion dans les liquides.

6° Mesure en valeur absolue du facteur de diffusion du benzène liquide de manière à fermer le cycle et à fournir un second critère de discrimination pour les formules théoriques.

En réalité, pour les raisons d'ordre technique qui seront indiquées, la comparaison directe prévue au paragraphe 4 a été remplacée par des mesures absolues indépendantes de chacun des deux corps; d'autre part l'air a été aussi mesuré en valeur absolue, en plus de la comparaison directe prévue au paragraphe 2. Ainsi les cinq corps étudiés ont tous été mesurés séparément en valeur absolue et les gaz et les liquides mesurés entre eux en valeur relative.

Enfin les mesures ont été effectuées autant que possible pour plusieurs longueurs d'onde et à plusieurs températures, afin d'établir les lois de variation spectrale et de déterminer les coefficients de température des facteurs de diffusion et de dépolarisation.

Généralités. — Le travail est divisé en trois parties bien distinctes:

1° Etalonnages et déterminations auxiliaires.

2° Mesure des facteurs de diffusion et de dépolarisation.

3° Discussion et interprétation des résultats.

L'état de la question ayant été déjà maintes fois exposé [1, 4, 5], il paraît inutile de le faire ici une nouvelle fois; je me contenterai de même de rappeler les principales précautions opératoires classiques qui ont naturellement été observées au cours des mesures; en revanche je décrirai en détail les nouvelles sources d'erreurs qui ont été prises en considération et les techniques permettant de les éliminer ou de les corriger.

L'objectif proposé étant, en effet, de gagner une décimale sur les mesures antérieures, c'est-à-dire d'atteindre une précision de l'ordre de 0,1 à 0,2 o/o sur ρ et de 0,5 à 1 o/o sur R, on a essayé d'obtenir

chacun des éléments partiels concourant à ces déterminations avec une précision individuelle de l'ordre du millième, ce qui fait entrer en jeu de nombreux facteurs, précédemment négligeables.

Pour parvenir à cette précision par la méthode photographique, on a, dans toute la mesure du possible, adhéré aux principes généraux suivants :

(I) Comparer constamment la lampe à elle-même en prélevant une fraction du faisceau pour constituer une tare, de façon à éliminer toute influence des variations de la lampe ;

(II) Déterminer les constantes auxiliaires (densités optiques, facteurs de diffusion, ...) dans les conditions exactes où elles interviendront lors des mesures principales, de façon à éliminer toute erreur provenant de la définition des quantités mesurées ;

(III) Effectuer les mesures principales dans des conditions assurant une bonne définition des grandeurs mesurées ;

(IV) Utiliser la couche sensible uniquement pour des constatations d'égalité entre plages voisines, de formes et de dimensions identiques, simultanément enregistrées, de façon à éliminer l'influence de tous les « effets » photographiques ;

(V) Corriger les erreurs locales photographiques par la méthode des plages de contrôle [8, 9], de façon à bénéficier de toute la précision dont est susceptible, dans ces conditions, la méthode photographique ;

(VI) Obtenir des plages uniformes de dimensions suffisantes pour rendre négligeables les fluctuations du noircissement liées à la granularité de la couche sensible ;

(VII) Mesurer les images avec un densitomètre spécialement étudié pour n'introduire aucune erreur supplémentaire appréciable, ce qui ne serait pas le cas des microphotomètres enregistreurs usuels.

Pour satisfaire autant que possible à ces principes, tout en respectant les conditions imposées par la faiblesse du flux diffusé par les gaz et la petitesse de certaines pièces du montage optique (polariseur), on a effectué toutes les mesures sur film standard de 35 mm panchromatique Kodak « Super XX », à l'aide d'une chambre photographique spéciale équipée, pour les mesures principales, d'un objectif « Cinor » Berthiot de 20 mm de longueur focale, ouvert à $f/1,5$.

La source était, pour les déterminations auxiliaires, une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips « Philora » HP 500, et pour les mesures principales une lampe à super-pression SP 500.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTALONNAGES ET DÉTERMINATIONS AUXILIAIRES

Ces déterminations comprennent :

a) celles des densités optiques des lames absorbantes et du coin photométrique utilisés pour les mesures absolues et relatives de R ;

b) celle du facteur de diffusion du diffuseur étalon utilisé pour la mesure absolue de R ;

c) celles des courbes spectrales d'intensité de la lampe, de sensibilité du récepteur et de transmission des filtres, et le calcul des longueurs d'onde effectives correspondantes.

CHAPITRE PREMIER

Mesure des densités optiques des lames absorbantes et du coin photométrique.

Cinq lames absorbantes d'un même verre « neutre » de Schott, de 20×20 mm et de 0,5, 1 et 2 mm environ d'épaisseur ($D \backsim 0{,}5$, 1 et 2) ont été utilisées, ainsi qu'un coin photométrique doublé à pente faible ($< 0{,}1$ cm^{-1}) de 20×100 mm et 5 mm d'épaisseur environ.

1. Principe de la méthode de mesure. — Toutes les mesures de densité ont été faites par application de la loi de Malus, avec un polariseur tournant et un analyseur fixe, en lumière parallèle.

En principe, la mesure consisterait à chercher pour quel angle θ des sections principales du polariseur et de l'analyseur le flux transmis en l'absence de lame absorbante est égal à celui observé lorsque, ces sections principales étant parallèles, la lame est interposée dans le faisceau ; la densité cherchée serait alors :

$$D = -2 \log \sin \theta. \qquad (1)$$

Mais, en réalité, une fraction du flux incident étant prélevée par un cube semi-aluminié pour constituer le faisceau de contrôle (v. § 2), la lumière arrivant sur le polariseur est partiellement polarisée et il faut tenir compte de ce fait dans la réduction des mesures.

Soit donc J_H et :

(2) $$J_V = \eta J_H = (1 - \delta) J_H$$

les intensités des vibrations horizontale et verticale dans le faisceau incident après traversée du cube, et θ l'angle de la section principale du polariseur et de la vibration *horizontale ;* l'intensité transmise par le polariseur est :

(3) $$J(\theta) = J_V \sin^2 \theta + J_H \cos^2 \theta = J_H(1 - \delta \sin^2 \theta).$$

a) Si la section principale de l'analyseur est *verticale*, l'intensité de la vibration émergente est :

(4) $$I_V(\theta) = J_H \sin^2 \theta (1 - \delta \sin^2 \theta)$$

et la densité apparente de la lame est :

(5) $$D = D + \log \frac{1 - \delta}{1 - \delta \sin^2 \theta_V}$$

ou, compte tenu de ce que $\delta \sin^2 \theta_V \ll 1$:

(5') $$D'_V = D + \log (1 - \delta \cos^2 \theta_V) = D - 0{,}4343\, \delta \cos^2 \theta_V.$$

b) Si la section principale de l'analyseur est *horizontale*, on a de même :

(6) $$I_H(\theta) = J_H \cos^2 \theta . (1 - \delta \sin^2 \theta)$$

d'où :

(7) $$D'_H = D + \log \frac{1}{1 - \delta \sin^2 \theta_H}$$

et approximativement :

(7') $$D'_H = D + 0{,}4343\, \delta \sin^2 \theta_H.$$

En comparant (5') et (7'), on voit que :

(8) $$\frac{1}{2} (D'_V + D'_H) = D$$

et, en posant $\theta = \theta_V = \frac{\pi}{2} - \theta_H$:

(9) $$D'_V - D'_H = - 0{,}4343\, \delta (\cos^2 \theta_V + \sin^2 \theta_H) = - 0{,}8686\, \delta \cos^2 \theta$$

il suffit donc de faire les mesures pour les deux positions principales de l'analyseur pour obtenir simultanément D et δ (la connaissance précise de δ sera utile par la suite).

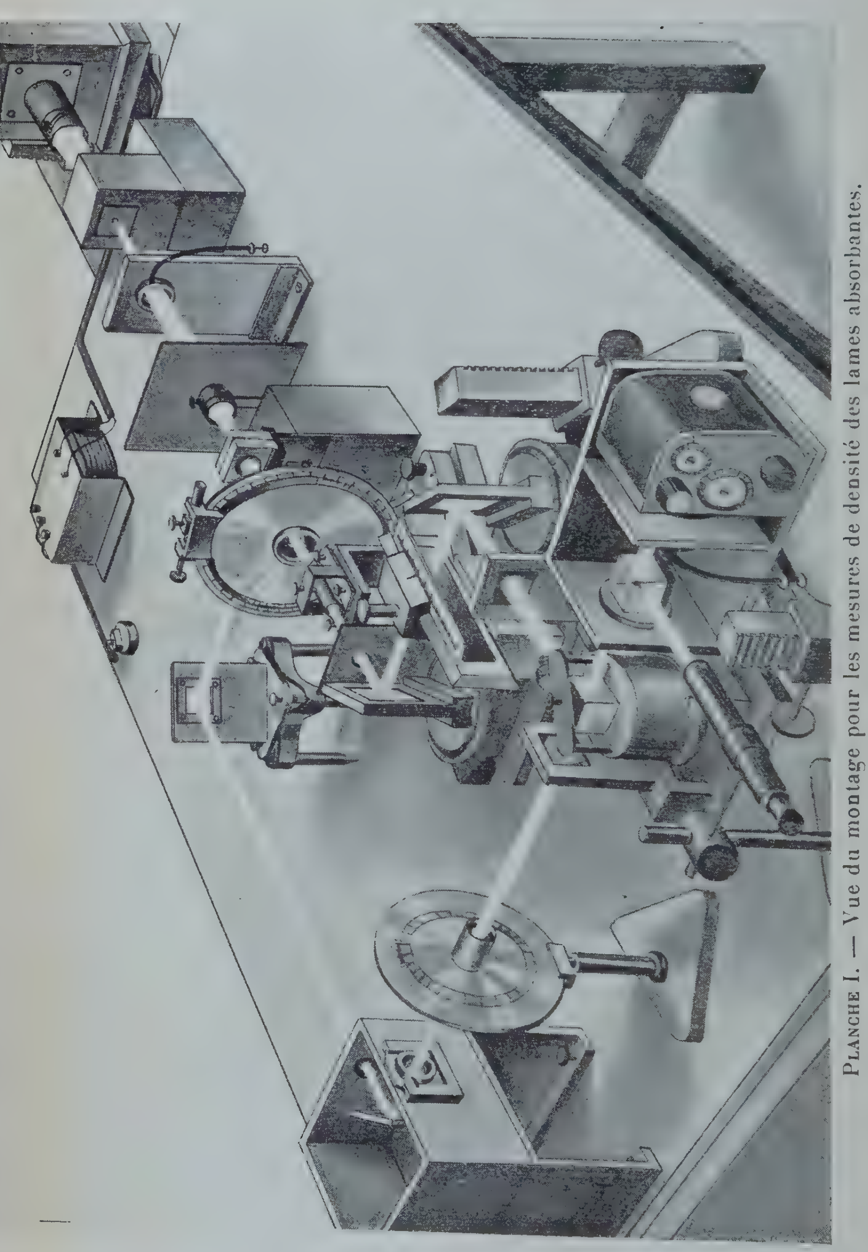


PLANCHE I. — Vue du montage pour les mesures de densité des lames absorbantes.

2. Réalisation du montage. — Le montage réalisé, représenté schématiquement en plan sur la figure 1, et en perspective cavalière sur planche 1, était constitué comme suit :

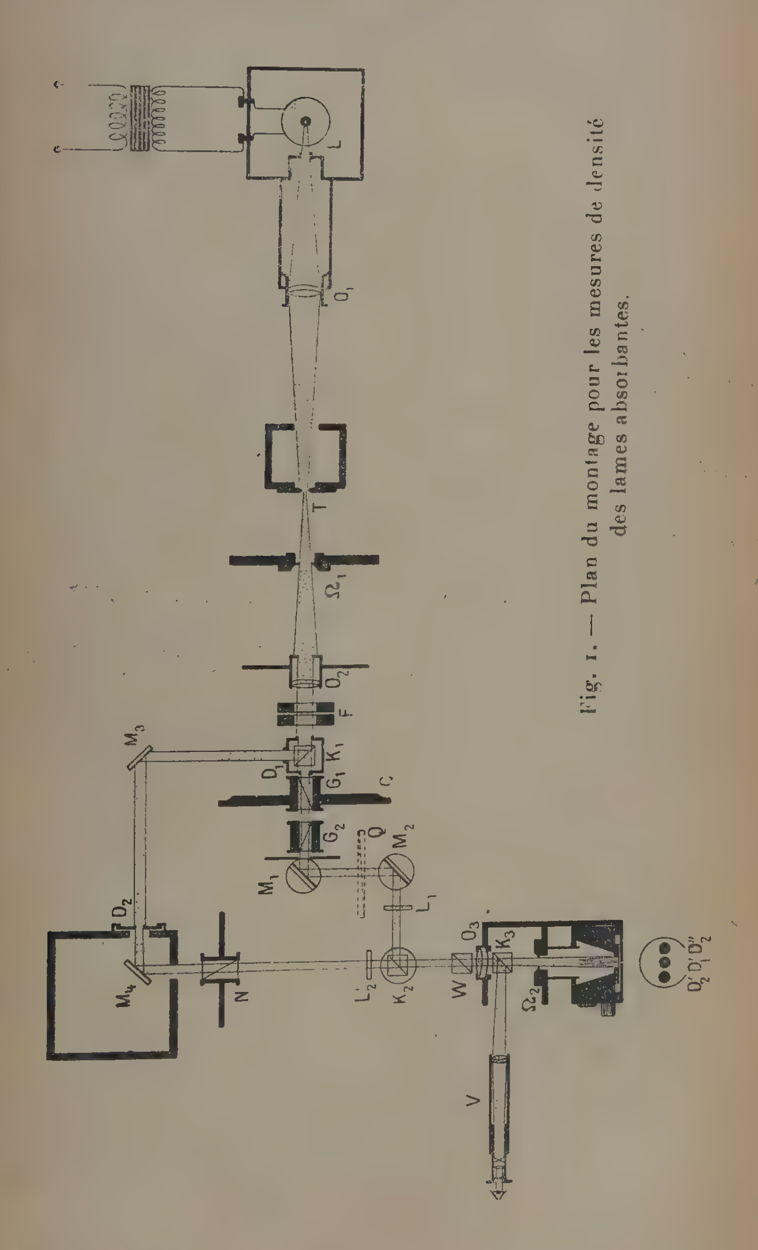


Fig. 1. — Plan du montage pour les mesures de densité des lames absorbantes.

l'image de la colonne brillante d'une lampe HP 300, contenue dans la lanterne L, est projetée en vraie grandeur par l'objectif O_1 sur un trou T de 1 mm de diamètre environ servant de source et placé au foyer de l'objectif O_2 ($f = 40$ cm) constituant un collimateur ; le faisceau parallèle émergent, après traversée des filtres colorés placés en F, tombe sur le cube faiblement aluminié K_1 qui le divise en deux fractions inégales.

La première, servant à la mesure, limitée par un diaphragme circulaire D_1 de 5 mm de diamètre, traverse successivement le polariseur tournant G_1 constitué par un prisme de Glazebroock de 13 mm de côté, porté par un cercle divisé C, de 20 cm de diamètre, donnant la minute par lecture directe à l'aide de deux verniers, puis un analyseur fixe G_2 constitué par un second prisme de Glazebroock de 8 mm de côté. L'ensemble du cercle C de la platine portant K_1 et de l'équerre portant G_2 est rigidement fixé sur un même support massif à vis calantes, chacune des pièces étant individuellement dotée des réglages fins nécessaires à la collimation de l'ensemble.

Après traversée de ce système le faisceau de mesure parvient au banc photométrique B portant les différentes pièces optiques à étalonner, montées et disposées de la même façon que pour les mesures principales décrites dans la deuxième partie ; pour les mesures auxiliaires, le faisceau, réfléchi successivement par les miroirs plans aluminiés M_1 et M_2, traverse la lame L_1 ou le coin Q à mesurer, et est finalement renvoyé, par un deuxième cube faiblement aluminié K_2, vers l'objectif O_3 qui forme sur le film photographique une image réduite D'_1 (de 1,5 mm de diamètre environ) du diaphragme d'entrée D_1.

Le deuxième faisceau issu du cube K_1 est utilisé pour former des plages de contrôle servant à la correction des erreurs locales du film et des variations d'intensité de la lampe ; pour ce faire il est envoyé, après réflexion sur le miroir plan M_3, sur le diaphragme D_2 égal à D_1 et situé à la même distance optique de O_3, qui, après réflexion sur M_4 en forme dans le plan du film, de part et d'autre de D'_1, deux images D'_2 et D''_2 fournies par le prisme biréfringent W (Wollaston en quartz de 20×20 mm) placé immédiatement avant O_3 [1]. La différence d'éclairement des images D'_2 et D''_2 due à la polarisation du faisceau de contrôle est corrigée et réglée à volonté par rotation de l'analyseur auxiliaire N (Nicol à faces normales) ; enfin l'éclairement moyen de D'_2 et D''_2 est approximativement égalisé à celui de D'_1 par interposition d'une surcharge L'_2 de densité convenable.

[1] Le faisceau de mesure étant toujours polarisé suivant l'une ou l'autre des deux directions principales du Wollaston ne se trouve pas dédoublé.

Divers diaphragmes convenablement placés permettent d'éliminer les reflets et de réduire la lumière parasite ; toutes les parties du montage disposent des réglages mécaniques indispensables pour assurer une parfaite collimation de l'ensemble des pièces optiques.

Un viseur auxiliaire V permet, par l'intermédiaire du cube semi-aluminié K_3 prélevant une fraction du faisceau issu de O_3, de s'assurer au cours des mesures de la stabilité du réglage des trois images D'_2, D'_1, D''_2, effectué avant chaque séance par observation directe à la loupe de l'image aérienne située dans le plan du porte-film.

3. Exécution des mesures. — Tous les réglages étant assurés et les angles approchés d'égalité étant connus d'après une série de mesures préliminaires, chaque mesure de densité comprend 16 expositions successives, soit 8 poses avec la lame interposée et 8 en l'absence de la lame, réparties symétriquement et permettant la détermination par interpolation des quatre positions d'égalisation symétriques sur le cercle.

Chaque mesure complète dure environ 15 minutes ; les cinq lames et le coin (celui-ci pour trois points d'abscisses 2, 5 et 9 cm) ont été mesurés ainsi pour chacun des trois filtres isolant approximativement les raies jaune, verte et indigo de l'arc au mercure (cf. chap. III) et pour chacune des deux vibrations verticale et horizontale (§ 1) ; au total 48 mesures effectuées du 15 au 29 septembre 1948.

Chacune des deux lames de densité voisine de 2 (L2, L4) a été mesurée différentiellement par rapport à la somme des deux lames de densité voisine de 1 (L1, L3), de sorte que les coefficients d'affaiblissement demandés à la loi de Malus n'ont jamais dépassé 160 ($D < 1,2$) ; par suite les erreurs de lecture ($< 1'$) sont toujours restées négligeables (pour $\Delta\theta = \pm 0,5$, $\Delta D \leqslant \pm 0,0005$ si $\theta \geqslant 15°$).

Les lames et le coin ont été soigneusement nettoyés à l'aide d'une bouillie ammoniacale de carbonate de calcium une quinzaine de jours avant les mesures définitives et conservés sous cloche entre les mesures.

Les films étaient développés en cuve spéciale pour film de 35 mm avec un révélateur au génol-hydroquinone normal fraîchement préparé.

4. Dépouillement des images. — Les plages ont été mesurées à l'aide du densitomètre de G. A. Boutry [10] (1), adapté aux exigences particulières des mesures actuelles par les modifications suivantes :

(1) Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance à M. Boutry qui a très obligeamment mis son appareil à ma disposition pendant plus de 2 ans.

La méthode de double pesée à tare constante de l'appareil original a été abandonnée, malgré ses avantages de principe, pour éviter les erreurs dues à diverses imperfections mécaniques; une méthode de déviation contrôlée a paru plus sûre, sous réserve d'une stabilisation soignée de la lampe. Cette stabilisation a été obtenue par le montage représenté sur la figure 2, qui comprend deux accumulateurs au

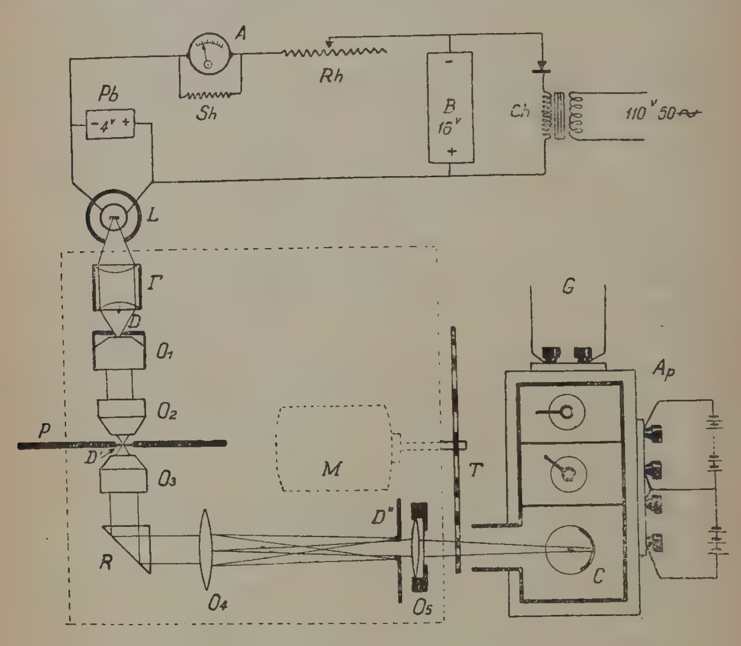


Fig. 2. — Schéma du densitomètre.

L : Lampe stabilisée; Γ : Condenseur; D : Diaphragme source; O_1, O_2 : Objectifs formant une image D′ de D sur le plan du film; P : Porte-film; O_3, O_4 : Objectifs formant une image agrandie de D′ dans le plan du diaphragme D″; O_5 : Objectif formant une image de O_4 sur la cellule C; T : Secteur tournant; M : Moteur; Ap : Amplificateur; G : Vers le galvanomètre; Ch : Chargeur; B : Batterie Cd-Ni de 16 V; Rh : Rhéostat de réglage; A, Sh : Ampèremètre-Shunt; Pb : Batterie au plomb en tampon.

plomb en tampon [11] et une batterie cadmium-nickel maintenue en charge à un régime convenable par l'intermédiaire d'un transformateur variable et d'un redresseur sec. Dans ces conditions le flux de la lampe ne présente pas de fluctuations supérieures au millième; mais seulement une très lente dérive dont l'influence est facilement éliminée par l'arrangement symétrique des mesures.

L'image, agrandie 15 fois environ, de la plage à mesurer (diamètre 20 mm) est reçue sur un écran percé d'un diaphragme de 15 à 17 mm qui en élimine les bords, traverse un secteur tournant modulant la lumière et parvient à une cellule à vide [1] dont le courant, amplifié par un amplificateur sélectif pour 100 *pps*, puis redressé, est finalement envoyé dans un galvanomètre donnant une déviation de $1.8.10^{-8}$ amp/mm à 1 m.

Le moteur commandant le secteur tournant a été modifié de façon à alimenter séparément l'inducteur et l'induit en courant continu par l'intermédiaire d'un redresseur et de deux rhéostats permettant d'amener avant chaque séance de mesure la fréquence de modulation du secteur en concordance avec la pointe de la courbe de réponse de l'amplificateur [2].

Le film était maintenu dans un support métallique spécial, prenant place dans le porte-plaque du densitomètre, et dans lequel une ouverture centrale de 1 cm de large et 10 cm de long permettait le passage du faisceau, sans interposition de verres supplémentaires.

Les trois images que comporte chaque exposition, c'est-à-dire la plage de mesure D'_1 flanquée de ses deux plages de contrôle D'_2 et D''_2, ont été mesurées en succession rapide dans l'ordre :

$$D'_2 - D'_1 - D''_2 - D''_2 - D'_1 - D'_2$$

pour éliminer toute variation systématique éventuelle du densitomètre et réduire les erreurs accidentelles.

La mesure des $3 \times 16 = 48$ plages constituant une détermination durait environ 50 minutes.

5. Réduction des mesures. — La réduction a comporté trois étapes distinctes :

1° la correction de l'influence des erreurs locales (y compris les fluctuations de la lampe et du temps de pose) ;

2° le calcul des densités brutes (apparentes) D'_V et D'_H ;

3° le calcul des densités vraies (corrigées) D.

1° *Correction des erreurs locales.* — Les densités des plages de contrôle encadrant celle des plages de mesure (à $\pm 0,2$ près en général) et leur densité moyenne concordant avec celle-ci à très peu près (à mieux que $\pm 0,1$ près en général), on peut, avec une précision très suffisante, effectuer la correction des erreurs locales directement sur les déviations lues (cf. [8]).

(1) Cellule à l'antimoine obligeamment fournie par M. A. Lallemand.

(2) Je remercie M. M. Laffineur qui m'a très aimablement conseillé pour la mise au point de ces transformations, ainsi que pour plusieurs autres problèmes d'ordre electrique rencontrés au cours du travail.

Désignons par ρ' et ρ'' les rapports moyens des déviations Δ'_M de la plage de mesure centrale aux déviations Δ'_C et Δ''_C des plages de contrôle latérales pour les huit expositions obtenues en présence de la lame à mesurer, c'est-à-dire :

(10) $$\rho' = \frac{\Sigma\Delta'_{M_i}}{\Sigma\Delta'_{C_i}} \qquad \rho'' = \frac{\Sigma\Delta'_{M_i}}{\Sigma\Delta''_{C_i}}$$

ces facteurs permettent de calculer, à l'aide des Δ'_C, Δ''_C *observés*, les déviations théoriques :

(11) $$\Delta_M = \frac{1}{2}(\rho'\Delta'_C + \rho''\Delta''_C) = \rho\Delta_C$$

qu'auraient dû fournir les plages de mesure, en présence de la lame, si elles avaient été impressionnées sur le film à l'emplacement effectivement occupé par les plages de mesure, en l'absence de la lame et pour lesquelles on observe la déviation Δ'_M ; par suite on conçoit que la différence :

(12) $$\delta_M = \Delta'_M - \Delta_M = \Delta'_M - \rho\Delta_C$$

constitue une mesure de l'éclairement relatif des plages de mesure, débarrassée (au 2e ordre près) de l'influence des erreurs locales.

Remarque. — Comme je l'ai montré par ailleurs [8, 9], ce procédé permet de décupler la précision habituelle des mesures photométriques exécutées à l'aide de l'émulsion photographique ; les mesures actuelles qui constituent une application étendue de la méthode confirment entièrement ce fait.

En effet les déterminations d'une première série de mesures photographiques (série A, 27 mesures, juillet-août 1948) (cf. § 7) effectuées sans correction des erreurs locales, mais avec un dispositif très précis de stabilisation du flux émis par la lampe et des temps de pose assez longs (1 minute) pour éviter toute erreur de ce fait, présentent une erreur probable voisine de $\pm$ 0.0055 (= 1,2 o/o sur l'éclairement) pour les densités voisines de 1 (lames L1, L3), alors que celle des mesures actuelles (série B) obtenues avec correction des erreurs locales et sans stabilisation de la lampe, est voisine de $\pm$ 0,0005 sur les mêmes densités.

2° *Calcul des densités apparentes.* — La formule de réduction dépend de la densité moyenne d des images ; en effet, il est nécessaire pour faire une interpolation correcte d'opérer sur une fonction linéaire des variables.

a) Si la densité se place sur la « partie rectiligne » de la caractéristique, c'est-à-dire si $d > 1$ environ, on peut écrire :

(13) $$d = -\log\Delta + C^{te} = \gamma\log E + C^{te}$$

c'est-à-dire, compte tenu de ce que $\log E = 2 \log \sin \theta$ (loi de Malus) :

(14) $$\log \Delta = C^{te} - 2\gamma \log \sin \theta$$

l'interpolation doit donc se faire dans ce cas en prenant $\log \Delta$ et $\log \sin \theta$ pour variables.

b) Si la densité se place sur la partie courbe inférieure de la caractéristique habituelle, on peut utiliser la représentation $\Delta = f(\log E)$ qui présente une partie rectiligne dans un intervalle correspondant à peu près à $0{,}1 < d < 0{,}6$; on peut alors écrire :

(15) $$\Delta = C^{te} - \beta \log E = C^{te} - 2\beta \log \sin \theta$$

et l'interpolation doit se faire sur les variables Δ et $\log \sin \theta$.

Le traitement du cas intermédiaire est indiqué plus loin.

En pratique toutes les mesures ont été réduites par les deux formules, afin de se rendre compte de l'influence de la méthode d'interpolation ; tous les calculs ont été faits à la machine avec 5 décimales sur les logarithmes.

La différence des densités D_a. D_b obtenues par les deux méthodes dépassant parfois 0,001, il a paru utile d'améliorer les résultats en tenant compte de la densité particulière d (comprise entre 0,4 et 1,7) des plages de chaque série. Pour cela on a déterminé d'une façon semi-empirique, qu'il serait trop long de détailler, des corrections fonction de d et de l'amplitude de l'intervalle d'interpolation $\delta(\log \sin \theta)$; l'écart moyen des densités corrigées obtenues à partir de D_a et D_b est ainsi rendu inférieur à 0,0001. Aucune erreur appréciable provenant de la méthode de réduction ne subsiste donc dans les densités finales.

3° *Calcul des densités vraies.* — Les densités vraies et la quantité δ sont ensuite calculées par application des formules (8) et (9). Une figure établie d'après l'ensemble des mesures montre que $\Delta D = | D'_V - D'_H$ est bien proportionnel à $\sin^2 \theta$ conformément à (9) (on n'observe pas de différence significative suivant la longueur d'onde) d'où :

(16) $$\Delta D = 0{,}8686\ \delta \sin^2 \theta = 0{,}104_0 \sin^2 \theta$$

et : $$\eta' = 1 - \delta = 0{,}880 \pm 0{,}001 : \text{e. p.}$$

La formule (16) permet alors de calculer pour chaque valeur de $\sin^2 \theta$ les corrections $\pm \frac{1}{2} \Delta D_C$ conduisant à deux valeurs indépendantes $D_V = D'_V - \frac{1}{2} \Delta D_C$ et $D_H = D'_H + \frac{1}{2} \Delta D_C$ de la densité cherchée.

Les écarts $s_D = \frac{1}{2} \mid D_H - D_V \mid$ permettent de calculer l'écart quadratique moyen σ_D des mesures par la formule [12] :

(17) $$\sigma_D^2 = \frac{2}{m} \Sigma s_D^2$$

d'où les erreurs probables des D :

$$e_D = \frac{0,6745}{\sqrt{2}} \sigma_D. \tag{18}$$

6. **Densités adoptées**. — Les densités finalement adoptées reposent sur une comparaison des densités des lames et de leurs épaisseurs et sur l'établissement d'une formule d'interpolation pour le coin.

a) *Comparaison des densités et des épaisseurs des lames.* — Toutes les lames étant taillées dans le même verre, on peut écrire pour chaque λ, en désignant par D_R la densité correspondant aux pertes par réflexion et par $D_e = eD_1$ celle due à l'absorption dans l'épaisseur de la lame :

$$D = D_R + eD_1 \tag{19}$$

équation qui permet de calculer D_R à partir des mesures de e et D.

Les épaisseurs des lames ont été mesurées avec le plus grand soin de façon différentielle par rapport à des cales étalons neuves avec un Palmer de précision indépendamment par deux opérateurs [1] opérant à plusieurs jours d'intervalle ; chaque lame a été mesurée au centre et en quatre points au voisinage des bords.

Les résultats sont les suivants :

	W62 [2]	6J + W21	6J + W47
D_1	0,9443	0,9580	1,0555
D_R	0,0374	0,0380	0,0388
n	1,516	1,521	1,529

La dernière ligne donne l'indice de réfraction du verre correspondant à D_R d'après la formule de Fresnel ; les valeurs obtenues sont très vraisemblables.

Un autre contrôle a consisté à comparer les différences d'épaisseur mesurées entre les lames d'épaisseurs voisines L1 et L3, L2 et L4 aux différences calculées à l'aide de (19) : $\Delta e = \Delta D / D_1$, d'après les différences de densité ΔD observées ; on trouve ainsi (en μ) :

Lames	W62	W21	W47	Δe (phot.)	Δe (géom.)
L1 — L3 . . .	20,7	20,6	20,3	20,6 ± 0,5	23 ± 0,7
L2 — L4 . . .	1,7	0,4	0,4	1,0 ± 1,0	4 ± 1,5

(1) Je saisis cette occasion de remercier de son concours M. J. Texereau qui a participé à ces mesures et m'a également maintes fois rendu service au cours de ce travail en me fournissant diverses pièces optiques.

(2) Pour la désignation des filtres, voir chapitre III, § 15.

En adoptant donc pour L1 — L3, $\Delta e = 21 \pm 0{,}5$: e. p. μ et pour L2 — L4, $\Delta e = 2 \pm 1$: e. p. μ, on peut déterminer chacune des densités L1, L3 et L2, L4 à partir de leurs moyennes, ce qui accroît sans doute encore un peu la précision.

Les densités ainsi obtenues et adoptées pour la suite sont réunies dans le tableau I, les erreurs probables calculées ont été assez largement arrondies.

TABLEAU I

Densités adoptées des lames absorbantes.

Lame	W62	6J + W21	6J + W47	Erreur probable
L1	1,0475	1,0625	1,1675	± 0,0005
L3	1,0275	1,0425	1,1455	± 0,0005
L2	2,0155	2,0450	2,2495	± 0,0010
L4	2,0140	2,0435	2,2480	± 0,0010
L5	0,5780	0,5865	0,6430	± 0,0010

b) *Densités interpolées du coin.* — On a représenté pour chaque longueur d'onde les variations de la densité D du coin en fonction de l'abscisse X par une expression de la forme :

$$D = D_0 + pX + qX^2 = p(X - X_0) + q(X - X_0)^2. \tag{20}$$

La cohérence interne des trois séries de mesures a d'abord été vérifiée en formant les rapports $r(62/21) = D_{62}/D_{21}$ et $r(47/21) = D_{47}/D_{21}$, ce qui a conduit à rejeter la mesure avec filtre W62 pour $X = 2$ qui donne un résidu inadmissible.

Pour les deux autres filtres l'élimination de D_0 et p entre les trois équations (20) relatives à $X = 2$, $X = 5$ et $X = 9$ a d'abord donné $q_{21} = -0{,}00005$ et $q_{47} = -0{,}00011$, puis, en admettant que $q_{47}/q_{21} = r(47/21)$:

$$\overline{q}_{21} = -0{,}00007 \pm 0{,}00001 \text{ : (e. p.)}$$

d'où les valeurs de q admises.

Trois valeurs de p ont été ensuite calculées pour chaque longueur d'onde à partir de chacune des trois séries de mesures, à l'aide des rapports moyens pondérés (poids $= X$) :

$$r(62/21) = 1{,}0086 \qquad \text{et} \qquad r(47/21) = 1{,}2698$$

d'où les valeurs de p admises (moyenne pondérée avec poids $\frac{1}{2}$ pour les valeurs déduites de p_{62}).

Enfin on a obtenu pour valeurs de D_0 et $X_0 \cong - D_0/p$:

	W62	W21	W47
D_0	0,0071$_5$	0,0071	0,0090$_5$
(e. p.) . .	± 6	± 2	± 2$_5$
X_0 . . .	− 0,094	− 0,094	− 0,094
(e. p.) . .	± 8	± 3	± 2$_5$

Les trois déterminations indépendantes de X_0 concordent parfaitement ; d'où les constantes adoptées réunies dans le tableau II.

TABLEAU II

Constantes adoptées du coin photométrique
$D = D_0 + pX + qX^2$ (X cm).

X	W62	6J + W21	6J + W47	Erreur probable
D_0	0,0071	0,0071	0,0090	± 0,0001
p	0,07585	0,07520	0,09550	± 0,00010
q	− 0,00007	− 0,00007	− 0,00009	± 0,00001

Les écarts O — C des densités mesurées par rapport aux valeurs calculées avec ces constantes et la formule (20) sont :

X = 2	(+ 0,0072)	+ 0,0001	− 0,0006
X = 5	+ 0,0007	− 0,0002	+ 0,0001
X = 9	− 0,0007	+ 0,0002	+ 0,0006

en rejetant la première valeur, l'écart moyen est ± 0,0004, soit ± 0,1 o/o sur l'éclairement (¹).

7. Stabilité des densités au cours du temps. — Deux séries préliminaires de 39 mesures photoélectriques effectuées de janvier à mai 1948 et la première série (A) de mesures photographiques faite en juillet-août 1948 permettent de s'assurer de la stabilité des densités totales au cours du temps.

On ne constate aucune différence systématique significative entre les deux séries photoélectriques ($Pe_2 - Pe_1 = -0{,}0005 \pm 0{,}0010$: e. p.) ou photographiques ($Pg_4 - Pg_3 = +0{,}0005 \pm 0{,}0003$ e. p.) séparées par deux mois en moyenne.

(¹) A noter que par la suite le coin a presque toujours été utilisé de façon purement différentielle.

Les lames ayant été utilisées de 1 à 5 mois après leur étalonnage, on peut admettre que leurs densités n'ont pas varié entre temps de plus de $\pm 0{,}0005$, c'est-à-dire d'une quantité de l'ordre de leur erreur probable.

CHAPITRE II

Mesure du facteur de diffusion du diffuseur étalon.

Le diffuseur étalon adopté a été constitué par une lame de verre opale de 50×50 mm ($e = 3$ mm) doucie à l'émeri (à gros grain) sur une face et recouverte d'un dépôt épais de fumée de magnésie (combustion de 0,5 g de ruban de magnésium en 4 fois).

La région effectivement utilisée (15×20 mm environ) du diffuseur est parfaitement homogène et uniforme.

Le diffuseur, préparé une huitaine de jours avant son premier étalonnage, a été constamment conservé dans une cuve de verre hermétiquement fermée par un couvercle rodé, dont il n'a été extrait que pendant quelques heures seulement pour chacune des mesures définitives.

8. Principe de la méthode de mesure. — La mesure absolue du facteur de diffusion r a été faite en lumière parallèle, à l'aide des lames précédemment étalonnées (chap. Ier).

Soit E l'éclairement (mesuré normalement) dans le faisceau incident, i l'angle d'incidence ; l'éclairement E_2 observé dans le plan P, d'où la surface éclairée du diffuseur apparaît sous l'angle solide Ω est :

(21) $$E_2 = \frac{r}{\pi}\,\Omega E \cos i = \alpha_0 \Omega E \cos i$$

en introduisant, suivant la définition proposée par Dufay [13], le « facteur de brillance » $\alpha_0 = r/\pi$.

La mesure consiste à chercher la densité optique $\mathcal{D} = -\log k$ à interposer dans le faisceau primaire pour que l'éclairement :

(22) $$E_1 = kE$$

observé dans ce faisceau, soit égal à E_2, d'où :

(23) $$\alpha_0 = r/\pi = \Omega k \sec i.$$

En pratique Ω est défini par un diaphragme de surface S situé sur le faisceau diffusé à la distance D du plan P, d'où :

(24) $$\alpha_0 = \frac{kD^2}{S \cos i}.$$

En pratique aussi, l'angle d'incidence et l'angle de diffusion sont tous deux voisins de 45° (diffusion à 90° du faisceau primaire) ; mais, alors que l'angle de diffusion n'a pas besoin d'être défini avec précision, du fait de l'orthotropie très approchée du diffuseur, l'angle d'incidence doit pouvoir être fixé et reproduit très exactement ; en effet d'après (23) :

$$(24) \qquad \frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0} = \frac{\Delta k}{k} + 2\frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta(\cos i)}{\cos i}$$

et, au voisinage de 45°, $\Delta(\cos i)/\cos i = -\Delta i$, soit environ $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ par minute d'arc ; la précision du millième correspond donc à $\pm 3'$ sur l'angle d'incidence.

En réalité il n'importe pas tant de *définir* i à cette précision que de pouvoir le *reproduire* identiquement au cours de l'étalonnage et des mesures ultérieures ; pour mettre ce fait en évidence, on utilisera par la suite au lieu du facteur de brillance vrai α_0, le facteur apparent :

$$(25) \qquad \alpha = \alpha_0 \cos i = \frac{kD^2}{S}.$$

9. **Réalisation du montage.** — Le montage réalisé est représenté schématiquement en plan sur la figure 3 et en perspective cavalière sur la planche II.

La colonne lumineuse de la lampe HP 500 est projetée en vraie grandeur sur le trou T (2 mm) servant de source. Le faisceau issu de T traverse un polariseur N et l'obturateur Ω_1 avant de parvenir à l'objectif-collimateur O_2 à travers la glace sans tain G qui en renvoie une partie sur la cellule à couche d'arrêt A servant au contrôle du flux émis par la lampe (voir plus loin).

Après traversée des filtres en F, le faisceau envoyé latéralement par le prisme à réflexion totale P, peut être reçu par le film, soit directement (E_1), soit après diffusion par l'étalon (E_2).

Pour cela la chambre photographique, dépourvue d'objectif, est montée sur une plate-forme mobile B de 15 × 30 cm environ, manœuvrée à l'aide d'une tige Θ permettant de lui faire subir une rotation de 90° autour du point fixe O, comme le montre la figure 3.

Les deux positions extrêmes sont repérées et définies avec précision par des butées fixées sur les cornières K_1, K'_1 et K_2, K'_2 soigneusement réglées pour assurer de façon reproductible le centrage du système dans les deux positions.

La plate-forme B constitue en même temps un petit banc optique sur lequel peuvent prendre place, derrière le diaphragme Δ_2 (20 mm), les lames absorbantes L_1, L_2, ... et le coin photométrique Q.

Dans la position I le film reçoit directement le faisceau affaibli à la valeur convenable par les lames et le coin (E_1).

Dans la position II il reçoit, sans interposition d'aucune pièce optique, le flux diffusé par l'étalon E correspondant à l'angle solide défini par le diaphragme calibré δ de diamètre d situé à la distance D (E_2).

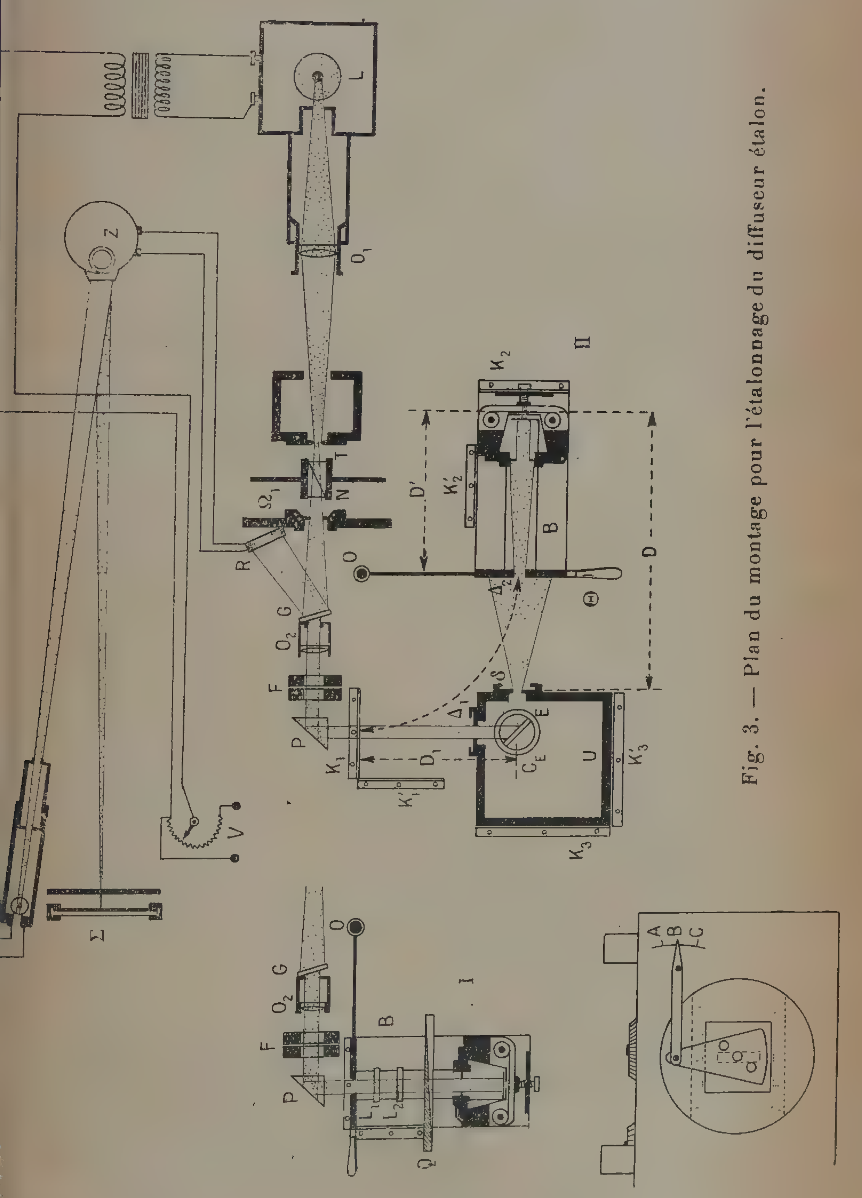


Fig. 3. — Plan du montage pour l'étalonnage du diffuseur étalon.

L'étalon est monté dans les conditions exactes où il sera utilisé lors des mesures principales (IIe partie), à l'intérieur de la boîte U par l'intermédiaire d'un cadre pivotant sur un cercle divisé en degrés C_E de 5 cm de diamètre muni d'un vernier donnant la minute par interpolation.

La position du support à vis calantes de la boîte U, auquel elle est solidement vissée, est définie et repérée par des butées fixées sur les cornières K_3, K'_3 ajustées de telle sorte que le centre de la plage éclairée de l'étalon, limitée par le diaphragme Δ_1 (15 mm) vienne se substituer exactement (quand B est en position II) à l'emplacement qu'occupe le film lorsque B est en position I (voir figure 3, distance D').

Réglages. — Le réglage initial se fait en substituant au prisme P une équerre optique et à l'étalon E un prisme à réflexion totale orienté par autocollimation ; la boîte U est réglée de même par autocollimation sur une lame à faces parallèles substituée à Δ_1 ; ces réglages n'ont pas besoin d'être très précis.

En revanche l'angle d'incidence *i* qui doit être reproductible avec précision (§ 1) a été déterminé comme suit : à la place de l'étalon, dont le plan antérieur diffusant repose par trois cales de carton bristol à 120° fixées à son cadre-support, on peut monter une lame aluminiée sur laquelle un prisme à réflexion totale a été collé au beaume par sa face hypothénuse. Le réglage consiste alors à orienter ce prisme par autocollimation sur sa face d'entrée et à lire l'angle correspondant sur le cercle C_E, ce qui, avec un bras de levier optique de 30 cm (foyer de O_2) et une source de 2 mm (trou T), se fait aisément à 1' ou 2' près.

Ce procédé simple a permis de reproduire avec précision, au cours des mesures ultérieures sur l'étalon, l'angle d'incidence exact sous lequel il a été étalonné.

Contrôle de la lampe. — L'obligation de déplacer la plate-forme B ne permet pas la réalisation de plages de contrôle tenant compte automatiquement des variations de la lampe. Il a donc été nécessaire de contrôler et de corriger le flux de celle-ci au cours des mesures.

Pour ce faire le courant de la photopile A recevant la fraction du flux prélevée par G est envoyé dans le galvanomètre de Zernicke Z [1] dont la déviation est enregistrée à 2 m sur une plaque photographique entraînée par un porte-plaque à double mouvement, mû par un moteur démultiplié donnant une vitesse d'enregistrement de 1 cm par minute environ.

(1) L'emploi d'un galvanomètre de Zernicke permet de se contenter d'un flux lumineux très faible qui évite tout phénomène de fatigue de la par de la cellule ; il a été vérifié que celle-ci n'est la source d'aucune fluctuation appréciable et que les déviations sont très sensiblement proportionnelles au flux dont les fluctuations sont donc fidèlement enregistrées.

Un index fixe, monté derrière la plaque, définit une déviation repère (de 300 à 350 mm) à laquelle un aide s'efforce de maintenir constamment le spot en agissant, au moyen d'un « Variac », sur la tension d'entrée du transformateur alimentant la lampe à mercure.

Correspondant à cet index, un fil tendu devant la plaque projette son ombre sur celle-ci chaque fois que le spot, au cours de ses digressions désordonnées, passe par la déviation repère.

On peut ainsi s'assurer pour chaque pose individuelle que la déviation moyenne a bien coïncidé avec la déviation repère et éventuellement, dans le cas contraire, déterminer la petite correction nécessaire. En fait une telle correction s'est avérée inutile ; les déviations *moyennes* individuelles ne s'écartant en aucun cas de plus de 0,1 o/o de la déviation repère (1), écarts qui s'éliminent totalement dans la moyenne des 36 poses que comporte chaque mesure.

10. Exécution des mesures. — Les mesures ont comporté des déterminations photométriques et géométriques.

a) *Mesures photométriques.* — Le facteur de diffusion de l'étalon a été mesuré, pour chacune des trois radiations séparées par les filtres, et pour les deux directions principales de la vibration incidente transmise par le nicol N.

Les variations de la lampe étant corrigées et les temps de pose (30 à 90 secondes) assez longs pour que les erreurs de chronométrage (± 0,3 à 0,1 o/o environ) soient suffisamment réduites, il reste seulement à corriger les erreurs locales du film et les irrégularités éventuelles d'éclairement dans le faisceau parallèle incident.

Celles-ci ont été éliminées (au 2e ordre près) par une disposition totalement symétrique des mesures obtenue à l'aide d'un volet mobile monté dans l'appareil photographique et portant trois trous de 1,5 mm se déplaçant devant une fente de 2 mm placée au contact immédiat du film, comme le montre la figure 3 (en cartouche, en bas à gauche).

Toutes précautions étaient prises contre la lumière diffuse parasite ; en particulier la lumière doublement réfléchie par les parois intérieures (noircies au noir de fumée) de la boîte U sur l'étalon a été trouvée égale à 0,6 millième de l'éclairement dans le faisceau direct ; ses variations éventuelles entre l'étalonnage et les mesures principales sont donc totalement négligeables.

(1) Quant aux fluctuations *instantanées* elles ont rarement dépassé ± 3 o/o ; les mesures ont été faites de nuit pour éviter les fluctuations diurnes du réseau.

Je tiens à rendre hommage à cette occasion au dévouement de mon collaborateur M. P. Griboval, qui a assuré le contrôle de la lampe au cours de ces longues séances nocturnes, ainsi qu'à l'habileté avec laquelle il a réalisé maintes parties des montages.

Chaque mesure, comportant au total 36 poses, dont 18 sur l'étalon et 18 sur faisceau direct, durait environ 1 h. 1/2.

Ces mesures, faites une première fois avant les mesures principales, le 11/10/48 (série C), ont été répétées, après leur achèvement, les 24 et 27/2/49 (série W), de façon à mettre en évidence l'évolution de l'étalon au cours du temps.

b) *Mesures géométriques.* — Celles-ci comportent d'une part la mesure du diamètre d du diaphragme δ, d'autre part celle de la distance D de δ au plan du film.

La mesure de d a été faite par comparaison avec un décimètre étalon au Bureau des Etalons nationaux du C. N. A. M. [1] ; des pointés ont été faits suivant 4 diamètres rectangulaires deux à deux ; on a adopté en moyenne :

$$d = 1{,}0004 \text{ cm}$$
$$\pm 0002 \text{ e. p.}$$

La longueur D a été obtenue comme la somme de la profondeur D_2 de la chambre photographique et de la distance D_1 de son plan antérieur au plan du diaphragme δ.

La mesure de D_2 a été faite avec un trusquin d'épaisseur, et celle de D_1 avec un pied à coulisse par l'intermédiaire d'un étalon à bouts [2] ; les erreurs de graduation des instruments ont été déterminées par comparaison à des cales étalons ; d'où les distances arrondies adoptées, toutes corrections faites :

Série C. . . . $D = 45{,}19 \pm 0{,}01$ e. p. cm
Série W. . . . $D = 45{,}45 \pm 0{,}01$ e. p. cm

11. Réduction des mesures. — Le dépouillement des images au densitomètre a été exécuté dans les mêmes conditions que précédemment (chapitre premier, § 4).

La réduction s'effectue également suivant les mêmes principes : chaque image centrale est comparée à la moyenne des deux images latérales, comparaison effectuée soit sur les déviations, soit sur leurs logarithmes, suivant la densité des plages, l'abscisse X sur le coin étant ici la seconde variable.

A partir de là les facteurs de brillance α sont donnés, d'après les formules (24) et (25) par l'expression :

$$(26)\quad \begin{cases} \log \alpha = \log k + \log D^2/S \\ \qquad = \log k + 2(\log D - \log d) + (\log 4 - \log \pi) \end{cases}$$

[1] Je remercie vivement M. Debure qui m'a très obligeamment donné accès au comparateur du Bureau.

[2] Constitué par une grosse règle en bois dur terminée d'un côté par un bout arrondi et de l'autre par une vis à tête arrondie, dont le tirage était réglé jusqu'à obtenir une légère empreinte dans le dépôt de noir de fumée recouvrant δ.

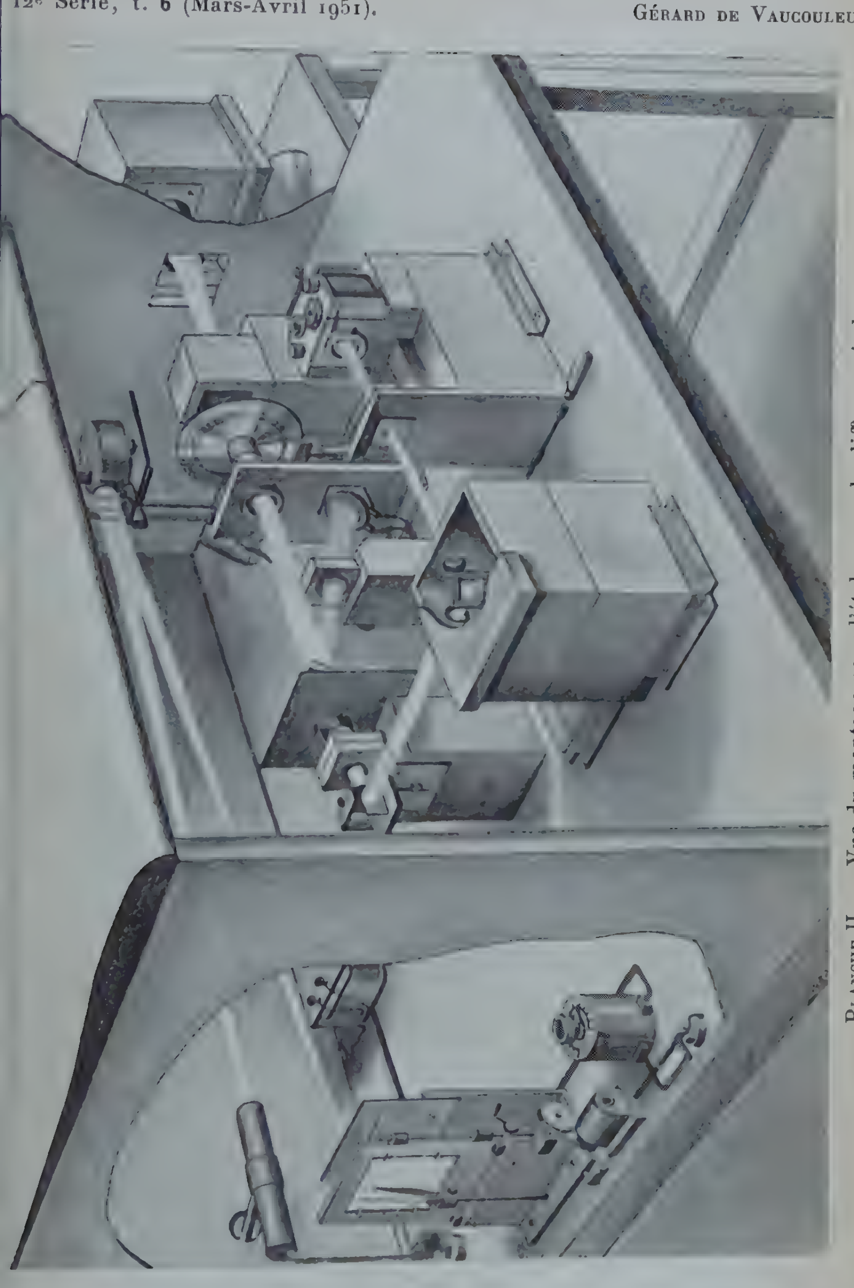


PLANCHE II. — Vue du montage pour l'étalonnage du diffuseur étalon.

où $\log k$ est la somme $\mathcal{D}$ (changée de signe) des densités interposées en position I et où l'ensemble des termes géométriques a pour valeur :

Dans la série C . . . . . $3{,}4146 \pm 0{,}0003$ e. p.
Dans la série W. . . . $3{,}4196 \pm 0{,}0003$ e. p.

Le tableau III réunit les résultats des deux séries de mesures ; on a ajouté, à titre indicatif, les valeurs correspondantes du facteur de diffusion en lumière incidente naturelle :

$$r = \alpha\pi\sqrt{2}\ (^1)$$

α étant la moyenne des facteurs de brillance α_V et α_H mesurés en lumière incidente polarisée (²).

Tableau III

Facteurs de brillance mesurés du diffuseur étalon.

	6J + W21	W62	6J + W47
Série C :			
$\log k_V$	— 4,0730 ± 25	— 4,0715 ± 20	— 4,0705 ± 15
$\log k_H$	— 4,1250 ± 25	— 4,1235 ± 20	— 4,1100 ± 15
α_V	0,2196 ± 12	0,2204 ± 10	0,2209 ± 8
α_H	0,1948 ± 12	0,1955 ± 10	0,2018 ± 8
$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_V + \alpha_H)$.	0,2072 ± 8	0,2080 ± 7	0,2114 ± 6
r	0,921 ± 4	0,925 ± 3	0,940 ± 3
Série W :			
$\log k_V$	— 4,0920 ± 20	$\log k$	— 4,1270 ± 20
$\log k_H$	— 4,1445 ± 20		
α_V	0,2127 ± 10		
α_H	0,1885 ± 10		
$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_V + \alpha_H)$.	0,2006 ± 7		0,1962 ± 10
r	0,892 ± 3		0,872 ± 4

(¹) Noter que ces dernières valeurs ne sont pas directement comparables à celles obtenues à la sphère intégratrice pour des dépôts sur argent poli ou sur carbonate de magnésie.

(²) Pour la série W et le filtre W47 on a directement mesuré α et non pas α_V et α_H séparément.

12. Facteurs de brillance adoptés. — Ceux-ci résultent des mesures, compte tenu de l'évolution du diffuseur.

En effet la figure 4, donnant la variation spectrale de r pour les deux séries, montre que le facteur de diffusion de l'étalon a notablement diminué en l'espace de quatre mois et de façon plus marquée pour le bleu que pour le jaune. Le diffuseur, initialement quasi neutre (et même faiblement bleuté), a légèrement jauni en ternissant ; c'est le comportement usuel des dépôts de magnésie.

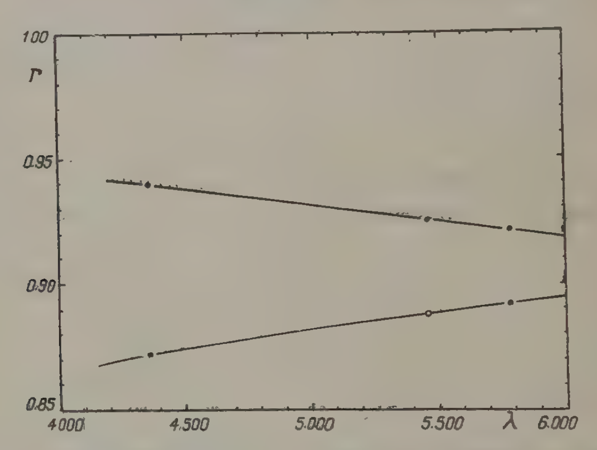


Fig. 4. — Variations spectrales du facteur de diffusion de l'étalon avant et après les mesures principales.

Comme les mesures sur les gaz et les liquides se sont échelonnées sur plus de deux mois, de décembre 1948 à février 1949, il y a lieu de tenir compte de cette évolution du diffuseur.

A priori, les deux mesures faites sur l'étalon sont insuffisantes pour définir la loi de variation du facteur de brillance α en fonction du temps ; mais il paraît bien certain que cette variation a été d'abord rapide, puis progressivement ralentie, de sorte qu'on ne fera sûrement pas une grande erreur en admettant que, dans l'intervalle de temps utile tout au moins, le facteur de brillance a varié proportionnellement au logarithme du temps écoulé depuis la préparation de l'étalon.

La figure 5 établie en fonction de cette formule permet ainsi de lire les valeurs les plus probables de α pour chacune des époques d'utilisation de l'étalon (indiquées par les flèches).

Ces valeurs sont réunies dans le tableau IV ; on peut admettre que leurs erreurs probables sont voisines de $\pm$ 0,0006 à $\pm$ 0,0008, soit $\pm$ 0,3 à $\pm$ 0,4 o/o, la valeur la plus élevée se rapportant au filtre

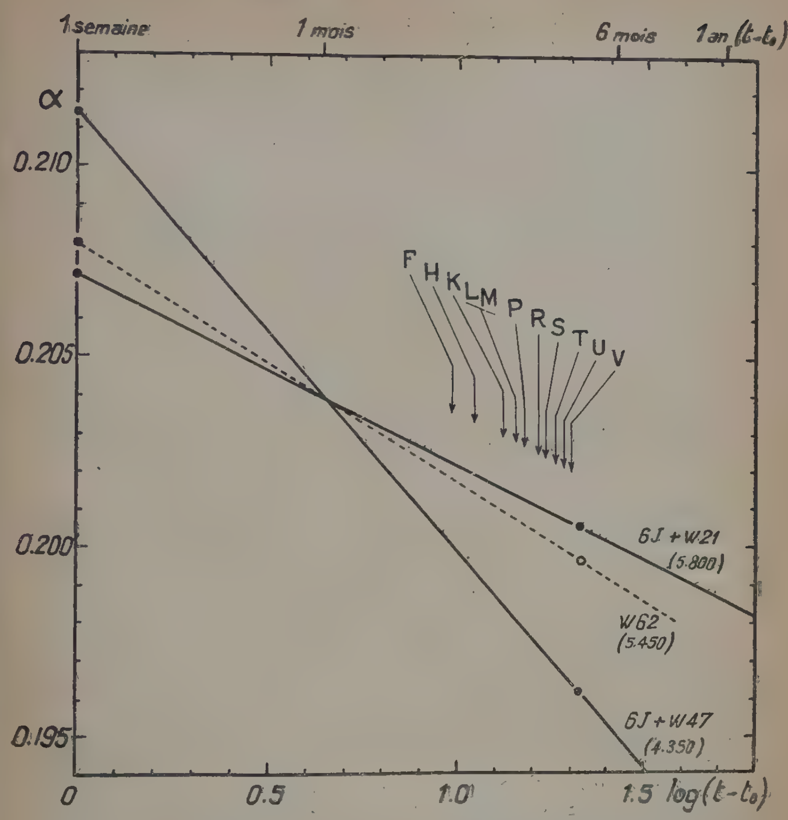


Fig. 5. — Variations en fonction du temps du facteur de brillance du diffuseur étalon et époques des mesures principales.

TABLEAU IV

Facteurs de brillance adoptés pour l'étalon.

Série	6J + W21	W62	6J + W47
F	0,2023	0,2018	0,2001
H	2020	2015	1995
K	2016	2010	1985
L-M	2014	2008	1981
P	2013	2006	1979
R	2011	2004	1975
S	2010	2003	1972
T	2009	2001	1969
U	2008	2000	1966
V	0,2007	0,1998	0,1964

vert, pour lequel les valeurs de α ont été déterminées par interpolation dans la série W.

Aucune erreur n'est à craindre du fait de modifications des conditions ambiantes dans le laboratoire : la température est restée pratiquement constante et il a été établi que les variations d'humidité n'ont aucune influence [14].

L'utilisation de ces valeurs pour le calcul du facteur de Lord Rayleigh a nécessité la connaissance d'autres coefficients, dont la détermination est indiquée plus loin (IIe partie, chap. Ier, II).

CHAPITRE III

Détermination des longueurs d'onde effectives.

La détermination des longueurs d'onde effectives doit être faite elle aussi avec précision ; en effet, d'après la loi fondamentale $R = K\lambda^{-4}$, on a :

$$dR/R = 4d\lambda/\lambda$$

et, par suite, vers : $\lambda = 4\,000$ A, $dR/R = 10^{-3}$ pour $d\lambda = 1$ A.

Il y a donc lieu de déterminer très exactement les divers facteurs en jeu ; à savoir la courbe spectrale d'énergie de la lampe, la courbe de sensibilité spectrale du film, les courbes de transmission des filtres sélecteurs et enfin de calculer correctement les longueurs d'onde effectives correspondantes.

13. Courbe spectrale d'énergie de la lampe SP 500. — Celle-ci a été déterminée à l'aide d'un monochromateur double de Halle et d'une pile thermoélectrique de Moll associée à un galvanomètre de Zernicke donnant à 2 m. des déviations généralement comprises entre 10 mm pour le fond continu et 100 à 200 mm pour les raies. Les fentes ont été choisies assez fines pour ne pas modifier sensiblement le profil de la raie verte. L'image de la lampe était projetée sur la fente d'entrée avec le même condenseur et le même grandissement utilisés pour les mesures ultérieures, de façon à obtenir précisément la courbe spectrale d'énergie de la lampe dans les conditions d'emploi.

Les résultats sont représentés sur la figure 6 qui donne d'une part les valeurs brutes, d'autre part les valeurs corrigées de l'effet de la dispersion variable du monochromateur sur l'intensité du fond

continu. Cette courbe est en bon accord général avec celle donnée par les laboratoires Philips (cf. [15], p. 297).

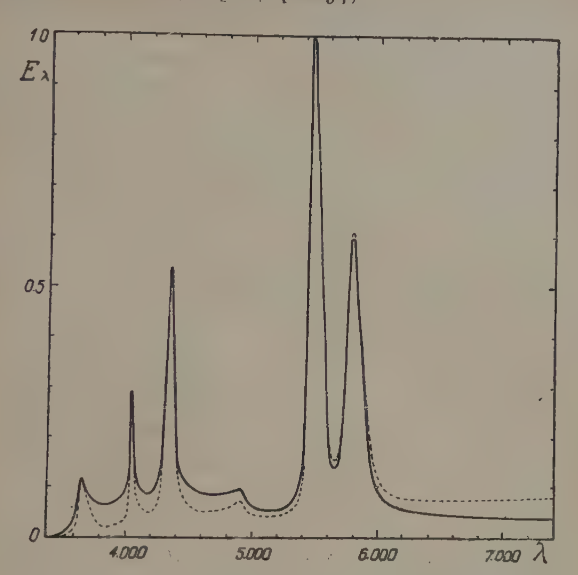


Fig. 6. — Courbe spectrale d'énergie apparente (brute : ----- et corrigée : ——) de la lampe SP 500.

14. Courbe de sensibilité spectrale du film « Super XX ». — Celle-ci a été déterminée à l'occasion des mesures précédentes en plaçant derrière la fente de sortie du monochromateur double, sous l'incidence 45°, un diffuseur de magnésie (sur aluminium poli) fraîchement préparé, dont la neutralité est presque parfaite (cf. fig. 4).

La plage éclairée était photographiée à l'aide de l'appareil muni de son objectif « Cinor » avec des temps de pose croissant de 1/50 à 1 sec. donnés par un obturateur « Compur ». L'échelle de temps de pose a été calibrée en éclairement à l'aide de mesures obtenues sur les raies jaune, verte et indigo avec et sans interposition d'une des lames absorbantes de densités connues ; ces mesures ont donné respectivement pour l'exposant de Schwarzschild $p = \Delta \log E / \Delta \log t$ les valeurs concordantes 0,87 ; 0,89 et 0,90, soit en moyenne $p = 0{,}89$ (1).

Les courbes caractéristiques, tracées pour 11 longueurs d'onde distinctes, dont 5 coïncidant avec les principales raies du mercure (365, 405, 436, 546, 578 mμ) et 6 situées dans le fond continu entre ces raies, ont donné deux séries indépendantes de valeurs de la sensi-

(1) On sait que l'exposant de Schwarzschild est pratiquement indépendant de la longueur d'onde.

bilité spectrale relative s_λ, définie comme l'inverse des luminations spectrales énergétiques nécessaires pour produire un noircissement constant déterminé ; cette densité de référence a été choisie assez faible pour se situer dans la région dite de sous-exposition, de façon à correspondre approximativement aux densités des images du faisceau diffusé dans les gaz.

Les résultats des deux groupes de mesures (série D) sur les raies et le fond sont en bon accord et permettent de tracer (fig. 7) la courbe de sensibilité spectrale apparente du film derrière l'objectif de verre utilisé.

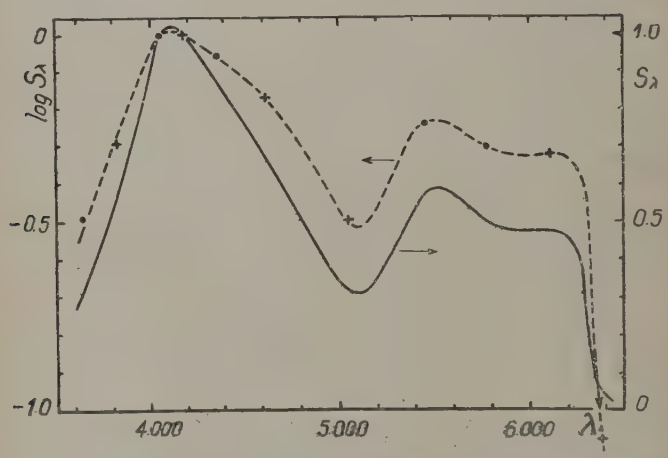


Fig. 7. — Courbe de sensibilité spectrale apparente du film « super XX ».

15. Courbes de transmission spectrale des filtres sélecteurs. — Quatre filtres ont été utilisés pour isoler les trois raies les plus intenses du spectre de mercure (λλ 436, 546 et 780 mμ).

Pour la raie verte, le filtre Wratten n° 62, en gélatine, collé à froid au baume mou entre 2 glaces protectrices de 2 mm.

Pour les raies jaunes et indigo, un filtre liquide à la rhodamine (absorbant la raie verte) et au nitrobenzène (absorbant les raies violettes et ultra-violettes), d'après une formule indiquée par Sannié, Amy et Poremsky [16], associé à l'un des filtres Wratten n° 21 (absorbant la raie indigo) ou Wratten n° 47 (absorbant la raie jaune), tous deux montés entre glaces protectrices.

A défaut de la rhodamine 5G recommandée par les auteurs précités, les rhodamines 6J et 6G ont été essayées (¹) ; la composition du filtre finalement adopté est la suivante :

(¹) Ces produits m'ont été obligeamment fournis par M. J. P. Mathieu.

Filtre « 6J » :

Alcool éthylique à 95°	10 cm³
Nitrobenzène	1,5 cm³
Solution alcoolique de rhodamine 6J à 0,5 o/o .	0,5 cm³
Épaisseur du liquide	10 mm
Epaisseur des faces de la cuve	2 mm

La courbe de transmission (en densité) déduite de mesures faites à l'Institut d'Optique ([1]) est donnée par la figure 8 avec celles relatives aux trois autres filtres, W62 d'après les mesures de l'Institut d'Optique, W47 et W21 d'après les valeurs du catalogue Wratten. Enfin la figure 9 donne les courbes de transmission relative globale des trois combinaisons 6J + W47, W62 et 6J + W21 ([2]).

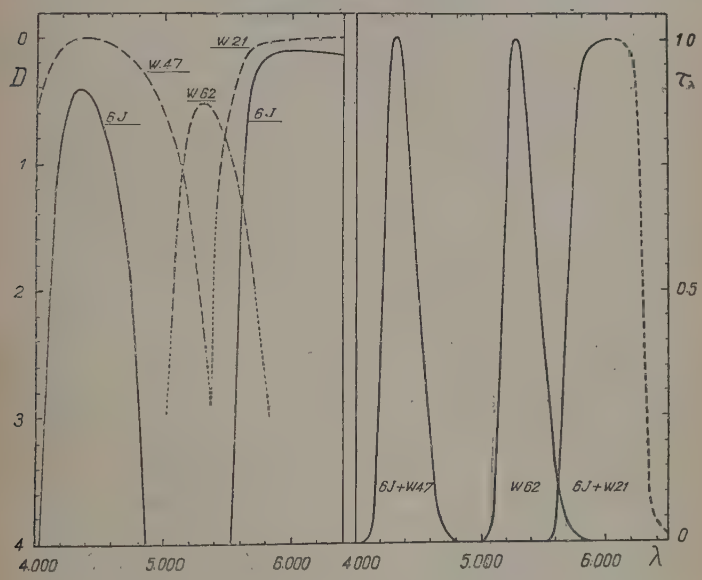


Fig. 8 (*à gauche*). — Courbes de densité des filtres partiels (max. arbitraire pour W47 et W21).

Fig. 9 (*à droite*). — Courbes de transmission des combinaisons des filtres isolant les raies du mercure (la partie droite pour W21 est limitée par la sensibilité du film).

([1]) Je saisis cette occasion pour exprimer ma gratitude envers M. P. Fleury qui m'a donné toutes facilités pour faire effectuer des mesures à l'Institut d'Optique.

([2]) Pour quelques mesures de polarisation on a aussi utilisé un filtre au

16. Calcul des longueurs d'onde effectives. — Soit E_λ l'éclairement énergétique donné par la lampe dans les conditions d'emploi (§ 13) et R le facteur de diffusion du fluide ; le flux diffusé est proportionnel à $R_\lambda E_\lambda$; soit encore s_λ la sensibilité apparente du film dans les conditions d'emploi (§ 14) et $\tau'_\lambda \tau''_\lambda$ le facteur de transmission de la combinaison de filtres (§ 15).

La longueur d'onde effective [1] est, par définition, donnée par l'expression :

$$\lambda_\Phi = \frac{\int_0^\infty \lambda E_\lambda R_\lambda \tau'_\lambda \tau''_\lambda s_\lambda d\lambda}{\int_0^\infty E_\lambda R_\lambda \tau'_\lambda \tau''_\lambda s_\lambda d\lambda}$$

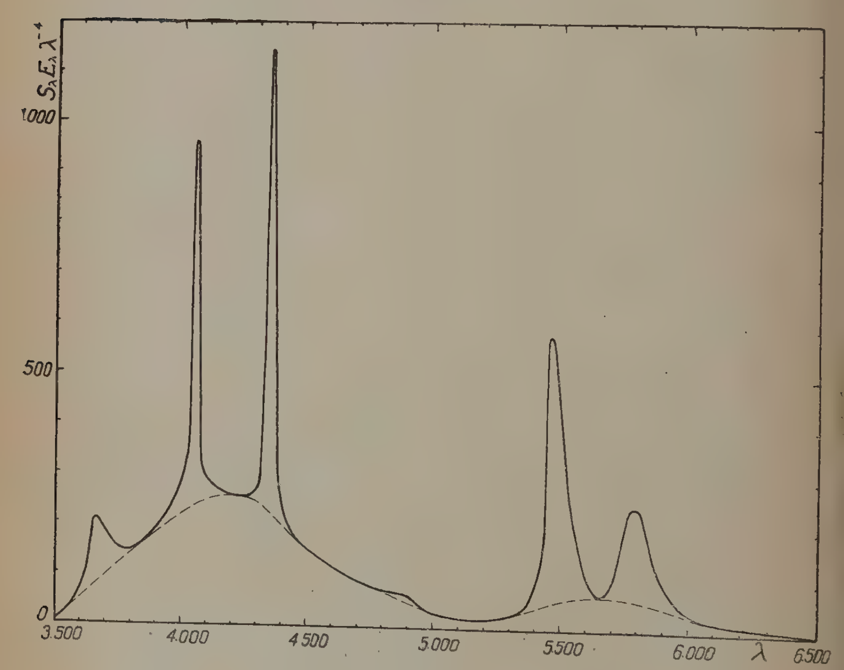


Fig. 10. — Courbe d'efficacité du rayonnement diffusé (lampe SP 500, film super XX).

nitrobenzène seul (solution alcoolique à 15 o/o sous 10 mm) arrêtant totalement les $\lambda < 4\,100$ A.

(1) C'est en réalité la longueur d'onde « isophote » suivant la définition proposée par Brill [17] ; la longueur d'onde effective a un sens plus particulier en colorimétrie stellaire ; mais aucune confusion n'est à craindre ici.

où, d'après la loi de Rayleigh, on devrait remplacer R_λ par $(\mu^2 - 1)^2/\lambda^4$. Mais, en pratique, il suffit de tenir compte du facteur prépondérant λ^{-4}, la différence n'étant pas appréciable en présence des filtres et sans importance pour les mesures de polarisation en lumière totale.

Les valeurs de $S_\lambda E_\lambda \lambda^{-4}$ sont reportées sur la figure 10 qui met en évidence, par comparaison avec la figure 6, l'importance de la redistribution d'énergie due à la diffusion moléculaire et à la sélectivité du récepteur.

Le calcul a été effectué en traitant séparément les raies et le fond continu interpolé, afin de se rendre compte de l'importance des erreurs susceptibles de s'introduire dans la longueur d'onde effective globale du fait de la différence des λ_Φ relatives à ces deux fractions. La longueur d'onde effective globale est la moyenne pondérée de celles-ci proportionnellement aux énergies relatives $\sum \lambda^{-4} E_\lambda S_\lambda \tau'_\lambda \tau''_\lambda$ transportées par le fond et les raies.

Les résultats sont réunis dans le tableau V ; les erreurs probables ne constituent qu'une simple estimation plutôt assez large.

Tableau V

Longueurs d'onde effectives en lumière totale ou filtrée.

Lumière incidente et filtres	λ_Φ (fond)	λ_Φ (raies)	λ_Φ globale et e. p.	$4 \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$
Lumière totale	4 500	4 820	4 650 ± 20	—
F. Nitrobenzène	4 900	5 180	5 050 ± 20	—
6J + W47	4 344	4 357	4 350 ± 2	0,2 o/o
W62	5 410	5 450	5 440 ± 4	0,3 »
6J + W21	5 870	5 810	5 840 ± 6	0,4 »

CHAPITRE IV

Préparation des produits.

Un grand soin a été apporté aux opérations destinées à remplir les tubes de produits purs, dépoussiérés et non fluorescents.

17. Tubes en croix. — Tous les produits, gaz ou liquides, ont été étudiés dans des tubes en croix de forme classique, d'une capacité de

60 cm³ environ, constitués par des tubes de pyrex de 20 mm de diamètre (longueur des cornes ~ 10 cm) fermés par des regards plans parallèles de pyrex (ou d'un verre voisin) de 30 mm de diamètre soudés sur l'extrémité évasée des tubes, comme le montre la figure 11.

La déformation des faces ne s'étend pas visiblement à plus de 3 ou 4 mm des bords, laissant au centre des regards une aire de bonne qualité optique de plus de 20 mm de diamètre largement supérieure à la section du faisceau lumineux (10 × 5 mm environ); les tubes ayant été soigneusement recuits par le souffleur, on a admis que la biréfringence des regards était négligeable [1].

Pour les liquides, le tube en croix communiquait par une large tubulure avec un ballon d'une capacité de 1 litre environ, comme le montre la figure 12.

18. Préparation des produits et remplissage des tubes. — 1° *Cas des gaz.* — L'argon, fourni par la Société de l'Air liquide, a été obtenu dans un ballon de 2 litres sous une pression de 4 kg; la composition indiquée était :

Argon : 99,8 o/o ; Azote : 0,18 o/o ; Oxygène : 0,02 o/o.

Le chlorure d'éthyle, fourni par Prolabo, était livré sous pression, à l'état liquide, en ampoules scellées.

L'air, pris dans l'atmosphère ambiante, était séché, filtré et débarrassé de son gaz carbonique par passage à travers une cartouche d'anhydride phosphorique et de chaux sodée entre coton tassé.

Le remplissage des tubes était effectué dans les conditions générales suivantes à l'aide du montage représenté par la figure 11.

Le tube en croix X, fermé par le robinet R_1, communiquait d'une part avec un manomètre à air libre M et d'autre part, au moyen du robinet à trois voies R_2, soit avec une pompe à palettes P, soit, par l'intermédiaire de la cartouche filtrante F, avec la bouteille d'argon, l'ampoule de chlorure ou l'air ambiant.

La canalisation en verre et les courts raccords de caoutchouc étaient bien nettoyés ; tous les joints étaient rendus étanches et les robinets graissés avec une graisse de silicones spéciale pour installations de vide.

[1] On a aussi utilisé pour les gaz des tubes à regards de verre collés au baume, dont la biréfringence avait été préalablement vérifiée par la méthode du quart d'onde ([11], p. 99). Les mesures de polarisation obtenues avec ces tubes sont en bon accord avec celles obtenues avec les tubes à faces soudées, il n'y a donc aucune raison de suspecter ces dernières. Les tubes à faces soudées ont toutefois été préférés parce qu'ils sont plus faciles à nettoyer efficacement et donnent de meilleures garanties de conservation des produits.

A titre de protection supplémentaire contre les poussières, un tampon de coton C imprégné de cette graisse était inséré dans la canalisation à la sortie de R_1.

Le tube en croix étant préalablement bien nettoyé (mélange sulfochromique, eau distillée, alcool distillé, éther distillé), le remplissage proprement dit était précédé d'une série d'aspirations rapides, alternant avec des rentrées lentes d'air dépoussiéré d'abord, du produit à étudier ensuite, afin d'assurer l'évacuation des poussières et le rinçage du tube. Le remplissage final enfin, précédé d'une dernière phase de pompage un peu plus longue (quelques minutes), était effectué très lentement (environ 10 cm³ à la minute).

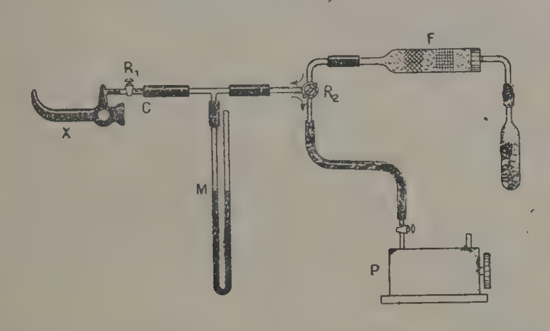


Fig. 11. — Remplissage des tubes en croix (cas des gaz).

Après quelques minutes, le niveau du manomètre étant stabilisé, on lisait la température ambiante et l'excès de pression du gaz sur celle de l'atmosphère, déterminée elle-même aussitôt à l'aide d'un baromètre de Fortin.

Toutes corrections faites (réduction aux conditions normales) la température et la pression de remplissage sont respectivement connues avec des erreurs probables de l'ordre de $\pm$ 0°1 et $\pm$ 0,2 mm de mercure. Les erreurs correspondantes sur R sont toutes deux de l'ordre de $\pm$ 0,03 o/o et donc pratiquement négligeables.

Aussitôt après remplissage les robinets étaient paraffinés extérieurement et le tube en croix noirci avec un vernis noir mat ne laissant dégagée que la région centrale utile des regards.

2° *Cas des liquides.* — Pour l'éther et le benzène on est parti de produits déjà très purs fournis par des laboratoires de Chimie [1].

[1] Je remercie vivement MM. Duloup, du laboratoire de Chimie organique de l'Ecole normale supérieure, et Taubert, du laboratoire de Chimie du Gaz de Paris, qui m'ont gracieusement fourni ces échantillons et donné de précieux conseils pour la conservation et la purification finale de ceux-ci.

Le benzène, en particulier, avait été complètement débarrassé de ses impuretés usuelles : alcool, sulfure de carbone, thiophène, par traitement à l'eau, à l'acide sulfurique et au chlorure d'aluminium.

Le nettoyage des ballons et des tubes en croix avant remplissage a comporté les opérations suivantes :

rinçage préliminaire à l'acétone technique ; nettoyage au mélange sulfochromique fraîchement préparé et séjour du produit dans le tube en croix pendant une demi-heure (à température ambiante) ; rinçage à l'eau distillée ; nettoyage à l'alcool distillé ; nettoyage à l'éther distillé ; et, dans le cas du benzène, nettoyage au benzène fraîchement distillé.

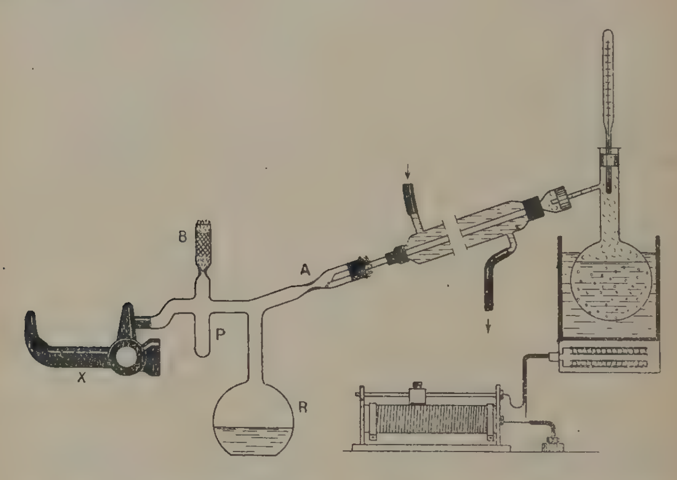


Fig. 12. — Remplissage des tubes en croix (cas des liquides).

A partir du rinçage à l'eau distillée chaque opération était répétée trois fois, les deux issues A et B du tube (cf. fig. 12) étant bouchées à chaque fois avec des bouchons de liège préalablement nettoyés par immersion prolongée dans l'acétone technique, puis dans l'éther distillé.

Le remplissage du ballon réservoir était effectué comme suit à l'aide du montage représenté sur la figure 12 :

l'orifice B du tube est rempli par une cartouche d'anhydrique phosphorique, constituée par un tube de bristol bouché par deux tampons de coton dégraissé (par immersion dans l'alcool distillé, puis dans l'éther distillé), le tout étant lui-même placé entre deux autres tampons extérieurs de coton dégraissé ; le ballon à distillation, préalablement nettoyé, suivant le cas au benzène ou à l'éther distillé, est rempli à moitié (environ 300 cm³) du liquide pur auquel sont ajoutés quelques grammes de sodium en râpures.

L'appareil à distillation, monté après rinçage au benzène ou à l'éther distillé suivant le cas, est mis en marche, le chauffage du liquide étant fait au bain-marie à l'aide d'une bouilloire électrique en série avec un rhéostat de réglage. La tête de distillation, servant à achever le nettoyage de l'appareil, est recueillie à part (environ 1 à 2/10 du volume) ; le ballon réservoir R et le tube en croix sont alors mis en place, et un nouveau dixième du produit de tête est utilisé pour effectuer un rinçage final du ballon et du tube, puis rejeté. Le ballon et le tube sont enfin fixés pour le remplissage proprement dit suivant le montage figuré qui évite toute rentrée d'humidité ; on a recueilli ainsi environ 150 cm³ de benzène en 1 h. 1/2, et 200 cm³ d'éther en 1 heure.

Les tubes ont été ensuite scellés sous vide à l'endroit des étranglements A et B, le produit contenu dans le ballon réservoir R étant congelé par immersion du ballon dans de l'azote liquide.

Enfin les tubes en croix ont été remplis par distillation lente sans ébullition du liquide de R, chauffé à température modérée par exposition au rayonnement d'une lampe de 100 W, le tube restant à température ambiante. La première fraction était recueillie dans le piège P à titre de précaution supplémentaire ; le remplissage du tube (60 cm³) durait de 3 à 4 heures. L'opération a été répétée initialement 3 ou 4 fois de suite pour parfaire le nettoyage du tube ; elle a été renouvelée à plusieurs reprises au cours des mesures et, en particulier, pour l'éther avant chaque série de mesures définitives.

Le produit restant dans le réservoir R, éclairé par la radiation 3 650 du mercure (isolée par un verre de Wood), était visiblement fluorescent ; au contraire aucune trace de fluorescence n'a pu être décelée dans le produit étudié dans le tube en croix.

DEUXIÈME PARTIE

MESURE DES FACTEURS DE DÉPOLARISATION ET DE DIFFUSION

La mesure des facteurs de dépolarisation ρ par la méthode de Cornu n'offre pas de difficulté particulière ; il y a lieu seulement de s'assurer que les diverses erreurs connues sont bien négligeables et de tenir compte au besoin de la légère polarisation de la lumière provenant de la lampe.

La mesure des facteurs de diffusion R peut être effectuée par des méthodes diverses ; celles qui ont été retenues introduisent des modifications de l'état de polarisation des faisceaux incident et diffusé dont il y a lieu de calculer correctement l'influence.

D'autre part des corrections précédemment négligées seront introduites, en particulier pour tenir compte de l'influence des raies Raman sur les facteurs de diffusion et de dépolarisation mesurés, afin d'obtenir des constantes se rapportant strictement à la seule diffusion Rayleigh.

On établira donc tout d'abord les formules générales nécessaires et l'on calculera les corrections utiles avant d'aborder la description du montage et de donner les résultats bruts des mesures dont la discussion et l'interprétation sont données dans la troisième partie du mémoire.

CHAPITRE PREMIER

Théorie des méthodes de mesure et calcul des corrections.

Dans ce chapitre on va d'abord rappeler ou calculer successivement les expressions générales des intensités et des dépolarisations de la lumière diffusée en lumière incidente totalement polarisée, en lumière naturelle et en lumière partiellement polarisée ; on établira ensuite les formules particulières relatives au dispositif optique utilisé ; on indiquera enfin le principe du calcul des corrections de raies Raman et dans le cas du benzène la valeur de celles-ci correspondant aux données résultant de travaux antérieurs.

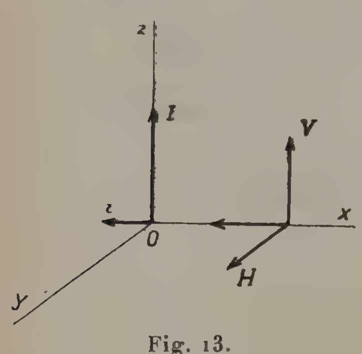


Fig. 13.

Dans tout ce qui suit, $Oxyz$ étant le trièdre de référence habituel : Ox direction d'incidence, Oy direction d'observation (fig. 13), le plan xOy est supposé horizontal et la désignation des directions de vibration v sera rapportée à ce plan.

19. Expression des intensités des vibrations diffusées en lumière incidente totalement polarisée et en lumière naturelle. — La vibration incidente V, d'intensité $\frac{1}{2}$, donne dans la lumière diffusée deux vibrations dont les intensités sont, avec les notations classiques ([1], p. 27)

$$\text{suivant } Oz : \frac{1}{2}\overline{K^2}, \qquad \text{suivant } Ox : \frac{1}{2}\overline{H^2}.$$

La vibration horizontale H donne de même :

$$\text{suivant } Oz : \frac{1}{2}\overline{H^2}, \qquad \text{suivant } Ox : \frac{1}{2}\overline{H^2}.$$

En lumière incidente naturelle, d'intensité totale 1, l'intensité diffusée dans la direction Oy est :

$$(1) \qquad f\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}\overline{K^2} + 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \overline{H^2} = \frac{\overline{K^2} + 3\overline{H^2}}{2} = I + i$$

et la dépolarisation :

$$(2) \qquad \rho = \frac{i}{I} = \frac{\frac{1}{2}\overline{H^2} + \frac{1}{2}\overline{H^2}}{\frac{1}{2}\overline{H^2} + \frac{1}{2}\overline{K^2}} = \frac{2\overline{H^2}}{\overline{H^2} + \overline{K^2}}.$$

En lumière incidente polarisée, V seule donne :

$$(3, 4) \quad f_V\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}\overline{H^2} + \frac{1}{2}\overline{K^2} = \frac{\overline{H^2} + \overline{K^2}}{2} \qquad \rho_V\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\frac{1}{2}\overline{H^2}}{\frac{1}{2}\overline{K^2}} = \frac{\overline{H^2}}{\overline{K^2}}$$

et H seule donne :

$$(5, 6) \quad f_H\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}\overline{H^2} + \frac{1}{2}\overline{H^2} = \overline{H^2} \qquad \rho_H\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\frac{1}{2}\overline{H^2}}{\frac{1}{2}\overline{H^2}} = 1.$$

De (1) et (2) on tire :

$$(7, 8) \qquad \overline{H^2} = f\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{\rho}{1+\rho} \qquad \overline{K^2} = f\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{2-\rho}{1+\rho}$$

d'où :

$$(9, 10) \qquad f_V\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{1}{1+\rho} \qquad \rho_V\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\rho}{2-\rho}$$

$$(11, 12) \qquad f_H\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{\rho}{1+\rho} \qquad \rho_H\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1$$

et par suite :

$$(13, 14) \qquad i_V = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{\rho}{1+\rho} \qquad I_V = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{2-\rho}{1+\rho}$$

$$(15, 16) \qquad i_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{\rho}{1+\rho} \qquad I_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{\rho}{1+\rho}$$

avec :

$$(17) \qquad f\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{R}{n} \cdot \frac{\lambda^4}{16\pi^4}$$

d'après l'expression connue de la constante de Rayleigh :

$$(18) \qquad R = \frac{I+i}{E} = \frac{8\pi^4 n}{\lambda^4}(\overline{K^2} + 3\overline{H^2})$$

(n, nombre de molécules par cm^3).

20. Expression des intensités et de la dépolarisation en lumière incidente partiellement polarisée. — Soient J_V et J_H les intensités des deux composantes V et H de la lumière incidente. Si cette lumière est partiellement polarisée, on peut poser :

$$J_V = \eta J_H \qquad (\eta \neq 1). \tag{19}$$

Les composantes de la lumière diffusée à angle droit sont alors : provenant de la vibration verticale :

$$i'_V = \frac{1}{2}\eta f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{\rho}{1+\rho} \qquad I'_V = \frac{1}{2}\eta f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{2-\rho}{1+\rho} \tag{20, 21}$$

provenant de la vibration horizontale :

$$i_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{\rho}{1+\rho} \qquad I_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{\rho}{1+\rho}. \tag{22, 23}$$

Derrière un analyseur placé suivant Oy et ne transmettant que la vibration verticale, on reçoit :

$$I' = I'_V + I_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{\eta(2-\rho)+\rho}{1+\rho} \tag{24}$$

au lieu de :

$$I = I_V + I_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{2}{1+\rho} \tag{25}$$

en lumière naturelle.

Derrière un analyseur ne transmettant que la vibration horizontale, on a de même :

$$i' = i'_V + i_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{\rho(1+\eta)}{1+\rho} \tag{26}$$

au lieu de :

$$i = i_V + i_H = \frac{1}{2} f\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{2\rho}{1+\rho} \tag{27}$$

en lumière incidente naturelle.

Par suite en mesurant la dépolarisation on trouve :

$$\rho' = \frac{i'}{I'} = \frac{(1+\eta)\rho}{2\eta + (1-\eta)\rho} \tag{28}$$

au lieu de ρ en lumière naturelle.

21. Expression de la constante de Lord Rayleigh en lumière incidente naturelle ou totalement polarisée. — Soit B la brillance du faisceau observé suivant Oy, h la profondeur éclairée du fluide, E l'éclairement du plan zOy dans le faisceau incident de lumière supposée d'abord naturelle.

La constante de Lord Rayleigh est par définition :

(29) $$R = \frac{B}{E.h}.$$

Soit, d'autre part, B_0 la brillance d'un diffuseur étalon de facteur de brillance α_0 placé en O à 45° dans le faisceau incident ; on a, également par définition de α_0 :

(30) $$B_0 = \alpha_0 E \cos \frac{\pi}{4} = \alpha E.$$

Soit enfin K le rapport, déterminé par l'expérience, entre ces deux brillances :

(31) $$B_0/B = K ;$$

il vient, en combinant (29), (30), (31) :

(32) $$R = \frac{\alpha}{K.h}$$

équation permettant la mesure directe de R en lumière incidente naturelle.

Si la lumière incidente est totalement polarisée et si l'on analyse la lumière diffusée, on peut considérer quatre facteurs α partiels définis par le tableau suivant :

Vibration incidente	Vibration diffusée	
	Verticale I	Horizontale i
Verticale V . . .	$\alpha_{V,I} = x$	$\alpha_{V,i} = y$
Horizontale H . .	$\alpha_{H,I} = z$	$\alpha_{H,i} = t$

et écrire pour chacun d'eux des équations analogues à (30).

On peut alors écrire, en lumière incidente naturelle :

(33) $$B_0 = \sum_1^4 \alpha_j E_j = (\alpha_I + \alpha_i)_V E_V + (\alpha_I + \alpha_i)_H E_H$$

(33') $$B_0 = \alpha_V E_V + \alpha_H E_H = \alpha E$$

les facteurs α_V et α_H sont ceux donnés par l'étalonnage du diffuseur en lumière incidente polarisée, sans analyseur sur le faisceau diffusé (cf. première partie, chap. III).

D'une façon analogue on peut écrire pour le fluide :

(34) $$B = h \sum_1^4 R_j E_j = h[(R_I + R_i)_V E_V + (R_I + R_i)_H E_H]$$

(34') $$B = h(R_V E_V + R_H E_H) = hRE.$$

Si la lumière incidente est naturelle $E_V = E_H = \frac{1}{2} E$, d'où :

(35) $$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_V + \alpha_H)$$

(36) $$R = \frac{1}{2}(R_V + R_H)$$

Si la lumière incidente est partiellement polarisée ces formules ne sont plus valables et il faut alors faire intervenir les facteurs de brillance partiels du diffuseur (§ 23).

22. Relations entre les facteurs de brillance partiels du diffuseur. — Les formules précédentes montrent qu'il est nécessaire de connaître individuellement les facteurs de brillance partiels du diffuseur, alors que seuls les facteurs α_V et α_H ont été fournis par l'étalonnage ; on peut y parvenir par des mesures de polarisation auxiliaires de la façon suivante, posons :

(37) $$\tau = \frac{\alpha_i}{\alpha_I} = \frac{\alpha_{i,V} + \alpha_{i,H}}{\alpha_{I,V} + \alpha_{I,H}} = a$$ facteur de polarisation en lumière incidente naturelle.

(38) $$\tau_P = \frac{\alpha_H}{\alpha_V} = \frac{\alpha_{I,H} + \alpha_{i,H}}{\alpha_{I,V} + \alpha_{i,V}} = b$$ rapport des facteurs de diffusion mesurés en lumière incidente polarisée.

(39) $$\tau_V = \frac{\alpha_{i,V}}{\alpha_{I,V}} = c$$ facteur de polarisation en lumière incidente polarisée (vibration V).

(40) $$\tau_H = \frac{\alpha_{i,H}}{\alpha_{I,H}} = d$$ facteur de polarisation en lumière incidente polarisée (vibration H) [1].

L'expérience donne α_H, α_V (c'est-à-dire α et b), et a, c, d ; l'interprétation des mesures nécessite la connaissance de x, y, z, t.

Avec ces notations les équations (37) à (40) s'écrivent :

$$a = \frac{y+t}{x+z}, \qquad b = \frac{\alpha_H}{\alpha_V} = \frac{z+t}{x+y}, \qquad c = \frac{y}{x}, \qquad d = \frac{t}{z}$$

soit cinq équations pour quatre inconnues, il y a une vérification.

Les équations donnent :

(41) $$x = \alpha_V \frac{1}{1+c}$$ (42) $$y = \alpha_V \frac{c}{1+c}$$

(43) $$z = \alpha_V \frac{b}{1+d}$$ (44) $$t = \alpha_V \frac{bd}{1+d}$$

[1] Noter que i désignant toujours la vibration dirigée suivant Ox, $\tau_H > 1$.

et la vérification est :

(45) $$a = \frac{c(1+d) + bd(1+c)}{(1+d) + b(1+c)}.$$

Voir l'application de ces formules au chapitre III, § 31.

23. Expression de la constante de Rayleigh en lumière incidente partiellement polarisée. — Soient E_H et $E_V = \eta E_H$ les éclairements donnés par les vibrations H et V dans le faisceau incident ; l'analyse de la lumière diffusée par l'étalon donne :

(46) $$B'_0(I) = \alpha_{I,V}E_V + \alpha_{I,H}E_H = (\eta\alpha_{I,V} + \alpha_{I,H})E_H = \alpha'_I E_H$$

(47) $$B'_0(i) = \alpha_{i,V}E_V + \alpha_{i,H}E_H = (\eta\alpha_{i,V} + \alpha_{i,H})E_H = \alpha'_i E_H$$

au lieu de :

(48) $$B_0(I) = \alpha_I E_H$$

(49) $$B_0(i) = \alpha_i E_H$$

en lumière incidente naturelle.

Le fluide étudié fournit de son côté des $B'(I)$ et $B'(i)$ proportionnelles aux I' et i' donnés par les formules (24) et (26).

Si l'on compare les composantes I' diffusées par le fluide et l'étalon, on mesure donc :

(50) $$K'_I = \frac{1}{h} \cdot \frac{\alpha'_I}{R'_I}$$

au lieu de :

(32) $$K = \frac{1}{h} \cdot \frac{\alpha}{R}$$

en lumière naturelle.

On peut donc poser :

(51) $$K = \chi_I . K'_I$$

le coefficient de correction :

(52) $$\chi_I = \frac{\alpha/R}{\alpha'_I/R_I} = \frac{\alpha}{\alpha'_I} \cdot \frac{R'_I}{R} = \chi_{\alpha_I} \cdot \chi_{R_I}$$

étant calculable théoriquement.

En effet, on a d'abord, d'après les équations (24) à (27) :

(53) $$\frac{R'_I}{R} = \frac{I'}{I+i} = \frac{\eta(2-\rho)+\rho}{2(1+\rho)} = \chi_{R_I}.$$

Puis, d'après les équations (37) à (44) :

(54) $$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_V + \alpha_H) = \alpha_V \cdot \frac{1+b}{2}.$$

(55) $$\alpha'_I = \alpha_V \left(\frac{\eta}{1+c} + \frac{b}{1+d}\right)$$

d'où :

(56) $$\frac{\alpha}{\alpha'_I} = \frac{1+b}{2} \cdot \frac{(1+c)(1+d)}{\eta(1+d)+b(1+c)} = \chi_{\alpha I}.$$

De façon analogue, si l'on compare les i' de l'étalon et du fluide, on peut poser :

(57) $$K = \chi_i . K'_i$$

avec :

(58) $$\chi_i = \frac{\alpha}{\alpha'_i} \cdot \frac{R_i}{R} = \chi_{\alpha_i} . \chi_{R_i}$$

et il vient :

(59) $$\chi_{R_i} = \frac{i'}{1+i} = \frac{\rho(1+\eta)}{2(1+\rho)}$$

et :

(60) $$\chi_{\alpha_i} = \frac{1+b}{2} \cdot \frac{(1+c)(1+d)}{\eta c(1+d)+bd(1+c)}.$$

24. Détermination des facteurs de polarisation du dispositif photométrique. — La figure 14 représente schématiquement, dans le plan xOy, le dispositif photométrique utilisé pour la mesure absolue des facteurs de diffusion ; K_1 et K_2 sont deux cubes semi-aluminiés suivant une diagonale, T le diffuseur tare ; le tube en croix et le diffuseur étalon sont alternativement placés en O (cf. chap. II).

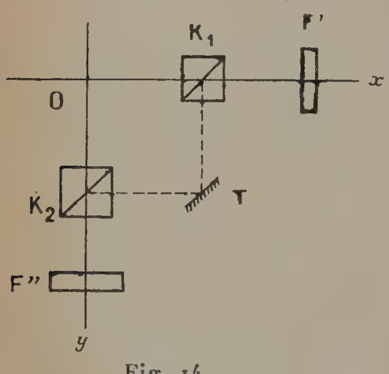


Fig. 14.

Les cubes K_1 et K_2 modifient l'état de polarisation du faisceau incident et du faisceau diffusé d'une façon qui doit être déterminée.

Soient J_H et $J_V = \eta_0 J_H$ les intensités des composantes V et H de la lumière provenant de la source ; après traversée du cube K_1 les intensités sont devenues J'_H et :

(68) $$J'_V = \eta_0 r' J'_H$$

r' étant le rapport des facteurs de transmission du cube K_1 pour les vibrations V et H ; soit de même r'' le rapport homologue relatif à K_2.

Pour déterminer r' et r'' on peut utiliser la mesure de ρ pour deux liquides, le dispositif photométrique étant soit enlevé, soit en place.

En l'absence du dispositif photométrique on mesure, d'après les formules (13) à (16) :

$$I_V = A\frac{2-\rho}{1+\rho} \qquad i_V = I_H = I_H = A\frac{\rho}{1+\rho} \qquad \text{et} \qquad \rho = \rho$$

en négligeant pour simplifier l'influence très faible de la polarisation de la lumière de la source (cf. § 24 *bis*).

Lorsque le dispositif est en place, on a :

a) à la sortie du tube en croix :

(62) $I'_V = A'\eta_0 r'\frac{2-\rho}{1+\rho}$ (63) $I_H = A'\frac{\rho}{1+\rho}$

(64) $i'_V = A'\eta_0 r'\frac{\rho}{1+\rho}$ (65) $i_H = A'\frac{\rho}{1+\rho}$

b) après traversée du cube K_2 :

(66) $I''_V = A''\eta_0 r' r''\frac{2-\rho}{1+\rho}$ (67) $I''_H = A'' r''\frac{\rho}{1+\rho}$

(68) $i''_V = A''\eta_0 r'\frac{\rho}{1+\rho}$ (69) $i''_H = A''\frac{\rho}{1+\rho}$

on mesure donc :

(70) $$\rho'' = \frac{i''_V + i''_H}{I''_V + I''_H} = \frac{\eta_0 r'\rho + \rho}{\eta_0 r' r''(2-\rho) + r''\rho} = \frac{\rho(1+\eta_0 r')}{2\eta_0 r' r'' + \rho r''(1-\eta_0 r')}.$$

Posons :

(71) $$\lambda = \rho''/\rho$$

la relation (70), donne, pour deux corps de ρ suffisamment différents (benzène, éther) le système :

(72) $$\begin{cases} 2\eta_0 r' r''\lambda_1 + (1-\eta_0 r')r''.\lambda_1\rho_1 = 1 + \eta_0 r' \\ 2\eta_0 r' r''\lambda_2 + (1-\eta_0 r')r''.\lambda_2\rho_2 = 1 + \eta_0 r' \end{cases}$$

d'où :

(73) $$r'' = \frac{1+\eta_0 r'}{2\lambda_1\eta_0 r' + \lambda_1\rho_1(1-\eta_0 r')}$$

et :

(74) $$\eta_0 r' = \frac{\lambda_1\rho_1 - \lambda_2\rho_2}{\lambda_2(2-\rho_2) - \lambda_1(2-\rho_1)}.$$

24 *bis*. Détermination de η_0. — Elle est effectuée par la mesure de la dépolarisation apparente d'un même corps, d'abord avec la lampe en

position horizontale (position normale), ensuite en position verticale (le reste du système est de révolution autour de Ox).

Quand la lampe est en position horizontale, $J_V = \eta_0 J_H$ et l'on mesure, d'après la formule (28) :

(75) $$\rho'_H = \frac{(1 + \eta_0)\rho}{2\eta_0 + (1 - \eta_0)\rho}.$$

Quand la lampe est en position verticale, $J_V = \frac{1}{\eta_0} J_H$ et l'on mesure :

(76) $$\rho'_V = \frac{(1 + \eta_0)\rho}{2 - (1 - \eta_0)\rho}$$

d'où :

(77) $$\frac{\rho'_H}{\rho'_V} = \frac{2 - (1 - \eta_0)\rho}{2\eta_0 + (1 - \eta_0)\rho}$$

et, en posant $k = \rho'_H/\rho'_V$:

(78) $$\eta_0 = \frac{1 - \rho'_H}{k - \rho'_H},$$

relation déduite de (77) compte tenu de (75).

On voit qu'il y a avantage à utiliser un corps de $\rho \ll 1$ (éther) et dans ce cas :

(78') $$\frac{\rho'_H}{\rho_V} \cong \frac{1}{\eta_0}.$$

Ces formules permettent de tenir compte de l'influence de η_0 sur les mesures de ρ, en particulier pour la détermination de r' et r''.

25. Comparaison directe des intensités diffusées par deux corps en lumière incidente partiellement polarisées. — La comparaison directe des intensités totales diffusées par deux corps a pour objet de déterminer $(I + i)_1/(I + i)_2$, indépendamment des mesures absolues effectuées par l'intermédiaire du diffuseur étalon.

Cette comparaison peut se faire séparément entre les composantes I et i de chaque corps, si ρ_1 et ρ_2 sont connues par mesure directe.

En lumière naturelle on déterminerait ainsi, soit :

(79) $$\varphi_{1,2} = \frac{I_1}{I_2},$$ soit : (80) $$\psi_{1,2} = \frac{i_1}{i_2}$$

soit encore :

(81) $$\omega_{1,2} = \frac{I_1}{i_2}$$

et l'on en déduirait :

(82) $$\Phi_{1,2} = \frac{I_1 + i_1}{I_2 + i_2}$$

par les relations :

(83) $$\Phi_{1,2} = \varphi_{1,2} \cdot \frac{1+\rho_1}{1+\rho_2}$$

(84) $$\Phi_{1,2} = \psi_{1,2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{1+\rho_1}{1+\rho_2}$$

(85) $$\Phi_{1,2} = \omega_{1,2} \cdot \rho_2 \cdot \frac{1+\rho_1}{1+\rho_2}$$

qui découlent immédiatement des formules (1) et (2).

En réalité les mesures sont faites, à l'aide du dispositif photométrique, en lumière partiellement polarisée ; dans ces conditions on mesure ;

soit, d'après les formules (24) et (25) :

(86) $$\varphi'_{1,2} = \frac{1+\rho_2}{1+\rho_1} \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{\eta(2-\rho_1)+\rho_1}{\eta(2-\rho_2)+\rho_2}$$

au lieu de :

(79) $$\varphi_{1,2} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{1+\rho_2}{1+\rho_1} \cdot \frac{f_1}{f_2}$$

d'où :

(87) $$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\eta(2-\rho_1)+\rho_1}{\eta(2-\rho_2)+\rho_2}$$

formule qui donne la valeur cherchée de φ à reporter dans la formule (83) ;

soit, d'après les formules (26) et (27) :

(88) $$\psi'_{1,2} = \frac{i'_1}{i'_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{1+\rho_2}{1+\rho_1} \cdot \frac{f_1}{f_2}$$

au lieu de :

(80) $$\psi_{1,2} = \frac{i_1}{i_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{1+\rho_2}{1+\rho_1} \cdot \frac{f_1}{f_2}$$

d'où :

(89) $$\psi'_{1,2} = \psi_{1,2}$$

valeur à porter dans (84).

Si l'on compare I'_1 à i'_2, il y a lieu de tenir compte des pertes différentes introduites par le cube K_2 ; dans ce cas les formules (66) à (69) donnent d'abord :

(90) $$I'' = A''\eta_0 r' r'' \frac{2-\rho}{1+\rho} + A'' r'' \frac{\rho}{1+\rho} = A'' r'' \frac{\eta(2-\rho)+\rho}{1+\rho}$$

en posant $\eta = \eta_0 r'$, et :

(91) $$i'' = A''\eta_0 r' \frac{\rho}{1+\rho} + A'' \frac{\rho}{1+\rho} = A''(1+\eta) \frac{\rho}{1+\rho}$$

on mesure donc :

$$\omega''_{1,2} = \frac{I_1}{i''_2} = \frac{r''}{\rho_2} \cdot \frac{1+\rho_2}{1+\rho_1} \cdot \frac{\eta(2-\rho_1)+\rho_1}{1+\eta} \tag{92}$$

au lieu de :

$$\omega_{1,2} = \frac{I_1}{i_2} = \frac{1}{\rho_2} \cdot \frac{1+\rho_2}{1+\rho_1} \tag{81}$$

d'où :

$$\frac{\omega''_{1,2}}{\omega_{1,2}} = r'' \frac{\eta(2-\rho_1)+\rho_1}{1+\eta} \tag{93}$$

formule qui donne la valeur cherchée de ω à reporter dans la formule (85).

26. Influence des raies Raman sur les intensités et la dépolarisation mesurées en lumière filtrée. — Lorsque la lumière diffusée n'est pas analysée au spectrographe, les raies Raman transmises par les filtres modifient les intensités et la dépolarisation d'une façon qui, au moins dans le cas des liquides, n'est pas négligeable.

Il faut donc évaluer l'erreur qui s'introduit de ce fait pour en permettre la correction.

Pour simplifier on supposera la lumière incidente naturelle, ce qui constitue une approximation légitime pour l'évaluation de cette correction.

Les filtres colorés peuvent être placés soit sur le faisceau incident, soit sur le faisceau diffusé, soit, pour les filtres composés, partie sur l'incident, partie sur le diffusé ; on considérera donc ce dernier cas d'une façon générale.

1er CAS. — *Lumière incidente monochromatique.* — Soit λ_0 une radiation incidente d'intensité initiale J_0 et qui devient, après traversée du filtre F′ (fig. 14) :

$$J'_0 = \tau'_0 J_0. \tag{94}$$

Le rayonnement diffusé comprend :

a) la raie Rayleigh et le fond Cabannes-Daure de λ voisines de λ_0, d'intensité $I + i_0 = R_0 J'_0$ (à des facteurs géométriques près) et de dépolarisation $\rho_0 = i_0/I_0$; c'est ce qu'on cherche à mesurer ;

b) les raies Raman déplacées de $\lambda = \lambda_j$ ($j = 1, 2, \ldots$) [1], d'intensités $I + i = rJ'_0$ et de dépolarisations $\rho_j = i_j/I_j$.

Ce rayonnement est filtré par le filtre F″ de facteur de transmission τ''_λ et reçu par le système photographique P (objectif + film),

[1] Pratiquement seules les raies négatives sont à considérer.

dont le facteur de sensibilité apparent est s_λ ; la lumière finalement active est donc composée :

a) d'une fraction Rayleigh donnée (à des facteurs constants près) par :

(95) $$I_R + i_R = R_0 J'_0 \tau''_0 s_0 = I_0 + i_0 \,;$$

b) d'une fraction Raman donnée (aux mêmes facteurs près) par :

(96) $$I_r + i_r = \sum_{j=1}^{j=n} (I_j + i_j) = \sum_1^n r_j . J'_0 . \tau''_j . s_j$$

en posant pour simplifier $s_j = s_{\lambda_j}$ et notations analogues.

En réalité il faut distinguer les composantes I et i dans chacune de ces deux fractions ; or d'une façon générale :

(97) $$R = R_I + R_i = R_I(1 + \rho)$$

ou, en posant pour simplifier l'écriture $R_I = R^*$:

(97') $$R = R^*(1 + \rho)$$

et équation analogue pour r.

On peut donc écrire :

(98) $$R_0 = R_0^*(1 + \rho_0)$$

et :

(99) $$r_j = r_j^*(1 + \rho_j).$$

Par suite les composantes I et i des fractions Rayleigh et Raman sont, compte tenu de (94) :

$$\text{Rayleigh} \begin{cases} I_0 = R_0^* \tau'_0 \tau''_0 s_0 & (100) \\ i_0 = \rho_0 R_0^* \tau'_0 \tau''_0 s_0 & (101) \end{cases}$$

$$\text{Raman} \begin{cases} I_j = r_j^* \tau'_0 \tau''_j s^j & (102) \\ i_j = \rho_j r_j^* \tau'_0 \tau''_j s_j & (103) \end{cases} \qquad (j = 1, 2, \ldots, n)$$

Lorsqu'on mesure la composante I totale du rayonnement diffusé, on obtient donc, au lieu de la quantité I_0 cherchée, la quantité :

(104) $$I = I_0 + \sum_1^n I_j = R_0^* \tau'_0 \tau''_0 s_0 + \sum_1^n r_j^* \tau'_0 \tau''_j s_j$$

par suite :

(105) $$\frac{I}{I_0} = 1 + \sum_1^n \frac{I_j}{I_0} = 1 + \sum_1^n \frac{r_j^*}{R_0^*} \cdot \frac{\tau''_j}{\tau''_0} \cdot \frac{s_j}{s} \,.$$

Pour la composante i on obtient de même, au lieu de i_0 :

$$(106)\qquad i = i_0 + \sum_1^n i_j = \rho_0 R_0^{\star} \tau_0' \tau_0'' s_0 + \sum_1^n \rho_j r_j^{\star} \tau_0' \tau_j'' s_j$$

et :

$$(107)\qquad \frac{i}{i_0} = 1 + \sum_1^n \frac{i_j}{i_0} = 1 + \sum_1^n \frac{\rho_j}{\rho_0} \cdot \frac{r_j^{\star}}{R_0^{\star}} \cdot \frac{\tau_j''}{\tau_0''} \cdot \frac{s_j}{s_0} \, .$$

La mesure de ρ donne enfin, au lieu de ρ_0 :

$$(108)\qquad \rho = \frac{i}{I} = \frac{i}{i_0} \cdot \frac{i_0}{I_0} \cdot \frac{I_0}{I} = \rho_0 \frac{1 + \sum \frac{\rho_j}{\rho_0} \cdot \frac{r_j^{\star}}{R_0^{\star}} \cdot \frac{\tau_j''}{\tau_0''} \cdot \frac{s_j}{s_0}}{1 + \sum \frac{r_0^{\star}}{R_0^{\star}} \cdot \frac{\tau_j''}{\tau_0''} \cdot \frac{s_j}{s_0}}$$

ou, comme les sommes sont petites par rapport à 1 :

$$(108')\qquad \frac{\rho}{\rho_0} \cong 1 - \sum_1^n \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho_0}\right) \frac{r_j^{\star}}{R_0^{\star}} \cdot \frac{\tau_j''}{\tau_0''} \cdot \frac{s_j}{s_0}$$

ou ρ_0 peut être remplacé par ρ dans la somme.

En pratique les tables donnent r_j/R_0 (intensité relative totale de la raie Raman par rapport à la raie Rayleigh correspondante) ; il convient donc de tenir compte des équations (98) et (99) dans (107), (108) et (108′), en y remplaçant $r_j^{\star}/R_0^{\star}$ par sa valeur, c'est-à-dire :

$$(109)\qquad \frac{r_j^{\star}}{R_0^{\star}} = \frac{1 + \rho_0}{1 + \rho_j} \cdot \frac{r_j}{R_0}$$

d'où finalement :

$$(110)\qquad \frac{I}{I_0} = 1 + \frac{1 + \rho_0}{\tau_0'' s_0} \sum_1^n \frac{\tau_j'' . s_j}{1 + \rho_j} \cdot \frac{r_j}{R_0}$$

$$(111)\qquad \frac{i}{i_0} = 1 + \frac{1 + \rho_0}{\rho_0 \tau_0'' s_0} \sum_1^n \frac{\rho_j \tau_j'' s_j}{1 + \rho_j} \cdot \frac{r_j}{R_0}$$

$$(112)\qquad \frac{\rho}{\rho_0} \cong 1 - \frac{1 + \rho_0}{\rho_0 \tau_0'' s_0} \sum_1^n \frac{\rho_0 - \rho_j}{1 + \rho_j} \cdot \frac{r_j}{R_0} . \tau_j'' . s_j$$

équations dans lesquelles ρ_0 peut être remplacé par ρ au second membre et qui donnent I_0, i_0 et ρ_0 en fonction des quantités mesurées I, i et ρ, lorsque la lumière incidente est monochromatique.

2e CAS. — *Lumière incidente complexe.* — C'est le cas général, soit que la source émette des raies distinctes, soit qu'elle émette un spectre continu ; en pratique la source (lampe SP 500) émet des raies distinctes, mais élargies et superposées à un fond continu intense.

On supposera simplement des raies distinctes, le passage au cas d'un fond continu étant immédiat, et cette approximation étant suffisante pour le cas actuel.

Soit donc une radiation incidente de longueur d'onde λ_k, d'intensité initiale J_k réduite, après le filtre F′, à :

$$J'_k = \tau'_k . J_k. \qquad (113)$$

Elle donne en diffusion une composante Rayleigh (ρ_0 ; $R_{0,k}\ \tau'_k . J_k$) et des composantes Raman (ρ_j ; $r_{j,k}\ \tau'_k . J_k$) qui conduisent comme précédemment aux composantes actives suivantes :

$$\text{Rayleigh} \begin{cases} I_{0,k} = \overset{\star}{R}_{0,k} . J_k . \tau'_k . \tau''_{0,k} . s_{0,k} & (114) \\ i_{0,k} = \rho_0 \overset{\star}{R}_{0,k} . J_k . \tau'_k . \tau''_{0,k} . s_{0,k} & (115) \end{cases}$$

$$\text{Raman} \begin{cases} I_{j,k} = \overset{\star}{r}_{j,k} . J_k . \tau'_k . \tau''_{j,k} . s_{j,k} & (116) \\ i_{j,k} = \rho_j \overset{\star}{r}_{j,k} . J_k . \tau'_k . \tau''_{j,k} . s_{j,k} & (117) \end{cases}$$

puisque ρ_0 est pratiquement indépendant de λ et que toutes les raies Raman homologues (de même j) ont même dépolarisation ρ_j, indépendamment de la radiation excitatrice λ_k.

Dans ces conditions la mesure de I totale donne :

$$I = \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=0}^{j=n} I_{j,k} = I_{0,0} + \sum_{k=1}^{k=m} I_{0,k} + \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=1}^{j=n} I_{j,k} \qquad (118)$$

où les termes successifs sont : le Rayleigh de λ_0, le Rayleigh des $\lambda_k (k = 1, \ldots, m)$ et tout le Raman des $\lambda_k (k = 0, 1, \ldots, m)$.

Or on cherche $I_{0,0}$, relatif à la radiation principale transmise par les filtres ; on peut donc écrire :

$$\frac{I}{I_{0,0}} = 1 + \sum_{1}^{m} \frac{I_{0,k}}{I_{0,0}} + \sum_{1}^{m} \sum_{0}^{n} \frac{I_{j,k}}{I_{0,0}} \qquad (119)$$

avec, compte tenu de (109) :

$$\frac{I_{j,k}}{I_{0,0}} = \frac{1 + \rho_0}{1 + \rho_j} . \frac{r_{j,k}}{R_{0,0}} . \frac{J_k}{J_0} . \frac{\tau'_k}{\tau'_0} . \frac{\tau''_{j,k}}{\tau''_{0,0}} . \frac{s_{j,k}}{s_{0,0}} . \qquad (120)$$

Mais, d'après la formule de diffusion (cf. IIIe partie) :

$$R = \frac{\pi^2}{2} . \frac{R_1 T \beta}{N \lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 . \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho} \qquad (121)$$

il y a avantage à faire apparaître dans R les termes dépendant de λ, soit λ^{-4} et un peu $(\mu^2 - 1)^2$, en écrivant :

(122) $$\frac{r_{j,k}}{R_{0,0}} = \frac{r_{j,k}}{R_{0,k}} \cdot \frac{R_{0,k}}{R_{0,0}} = \frac{r_j}{R_0} \cdot \frac{R_k}{R_0}$$

car le premier facteur ne dépend que de j (c'est-à-dire de la fréquence Raman $\Delta\nu_j$ considérée) et reste le même pour toutes les radiations λ_k ; alors que le deuxième ne dépend que de k, c'est-à-dire de la variation de R en fonction de λ. Le premier facteur est donné par les tables (ou peut être mesuré dans des expériences auxiliaires) et le deuxième est, d'après (121) :

(123) $$\frac{R_k}{R_0} = \frac{(\mu_k^2 - 1)^2}{(\mu_0^2 - 1)^2} \cdot \frac{\lambda_0^4}{\lambda_k^4}.$$

En reportant (122) et (123) dans (120), il vient :

(124) $$\frac{I_{j,k}}{I_{0,0}} = \left(\frac{\mu_k^2 - 1}{\mu_0^2 - 1}\right)^2 \cdot \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_k}\right)^4 \cdot \frac{J_k}{J_0} \cdot \frac{\tau'_k}{\tau'_0} \cdot \frac{1 + \rho_0}{1 + \rho_j} \cdot \frac{r_j}{R_0} \cdot \frac{\tau''_{j,k}}{\tau''_{0,0}} \cdot \frac{s_{j,k}}{s_{0,0}}$$

relation qui renferme quatre catégories de termes :

1° ceux qui ne dépendent ni de k, ni de j (seulement de λ_0),
2° ceux qui ne dépendent que de k,
3° ceux qui ne dépendent que de j, et
4° ceux qui dépendent à la fois de j et k.

On peut donc écrire :

(124′) $$\frac{I_{j,k}}{I_{0,0}} = \xi_0 . \xi_k . \xi_j . \xi_{j,k}$$

avec :

(125) $$\xi_0 = \frac{\lambda_0^4}{(\mu_0^2 - 1)^2} \cdot \frac{1 + \rho_0}{J_0} \cdot \frac{1}{s_0 \tau'_0 \tau''_0}$$

(126) $$\xi_k = \frac{(\mu_k^2 - 1)^2}{\lambda_k^4} . J_k . \tau'_k$$

(127) $$\xi_j = \frac{1}{1 + \rho_j} \cdot \frac{r_j}{R_0} = \frac{\sigma_j}{1 + \rho_j} \qquad \left(\sigma_j = \frac{r_j}{R_0}\right)$$

(128) $$\xi_{j,k} = s_{j,k} . \tau''_{j,k}$$

en remarquant que :

(129) $$\nu_{j,k} = \nu_{0,k} - \Delta\nu_j \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n)$$

si $\Delta\nu_j$ sont les fréquences Raman ($\Delta\nu_0 = 0$ donne la raie Rayleigh).

De la même façon on peut écrire :

(130) $$\frac{I_{0,k}}{I_{0,0}} = \frac{(\mu_k^2 - 1)^2}{(\mu_0^2 - 1)^2} \cdot \frac{\lambda_0^4}{\lambda_k^4} \cdot \frac{J_k}{J_0} \cdot \frac{\tau'_k}{\tau'_0} \cdot \frac{\tau''_k}{\tau''_0} \cdot \frac{s_k}{s_0}$$

ou :

(130') $$\frac{I_{0,k}}{I_{0,0}} = \zeta_0 . \zeta_k$$

avec :

(131) $$\zeta_0 = \frac{\lambda_0^4}{(\mu_0^2 - 1)^2} \cdot \frac{1}{J_0} \cdot \frac{1}{s_0 \tau'_0 \tau''_0} = \frac{\xi_0}{1 + \rho_0}$$

(132) $$\zeta_k = \frac{(\mu_k^2 - 1)^2}{\lambda_k^4} . J_k . \tau'_k . \tau''_k . s_k = \xi_k . \tau''_k . s_k.$$

En reportant ces valeurs dans (119) il vient :

(133) $$\frac{I}{I_{0,0}} = 1 + \sum_{k=1}^{k=m} \zeta_0 \zeta_k + \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=1}^{j=n} \zeta_0 \zeta_k \zeta_j \zeta_{j,k}$$

mais on peut remarquer ici qu'en général la première somme est nulle parce que les filtres isolent une seule raie, ou plus précisément que ce terme s'élimine automatiquement dans la comparaison avec le diffuseur étalon, à condition de calculer convenablement la longueur d'onde effective (Ire partie, chap. IV) ; seuls interviennent ici les termes changés de fréquence de la somme double. On peut donc écrire simplement :

(134) $$\frac{I}{I_{0,0}} = 1 + \xi_0 \sum_{k=0}^{k=m} \xi_k \sum_{j=1}^{j=n} \xi_j \xi_{j,k}.$$

D'une façon tout à fait analogue le calcul de i total donne successivement :

(135) $$i = \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=0}^{j=n} i_{j,k} = i_{0,0} + \sum_{k=1}^{k=m} i_{0,k} + \sum_{k=0}^{k=m} \sum_{j=1}^{j=n} i_{j,k}$$

(136) $$\frac{i}{i_{0,0}} = 1 + \sum_1^m \frac{i_{0,k}}{i_{0,0}} + \sum_0^m \sum_0^n \frac{i_{j,k}}{i_{0,0}}$$

(137) $$\frac{i_{j,k}}{i_{0,0}} = \frac{\rho_j}{\rho_0} \cdot \frac{I_{j,k}}{I_{0,0}} = \frac{\xi_0}{\rho_0} \cdot \xi_k \cdot \rho_j \xi_j \cdot \xi_{j,k}$$

d'où, compte tenu de l'élimination de la somme simple comme ci-dessus :

(138) $$\frac{i}{i_{0,0}} = 1 + \frac{\xi_0}{\rho_0} \sum_{k=0}^{k=m} \xi_k \sum_{j=1}^{j=n} \rho_j \xi_j \xi_{j,k}.$$

Enfin, on obtient d'après (134) et (138), pour la dépolarisation :

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{i}{i_{0,0}} \cdot \frac{i_{0,0}}{I_{0,0}} \cdot \frac{I_{0,0}}{I} = \rho_0 \frac{1 + \frac{\xi_0}{\rho_0} \sum \xi_k \sum \rho_j \xi_j \xi_{j,k}}{1 + \xi_0 \sum \xi_k \sum \xi_j \xi_{j,k}} \cdot \tag{139}$$

26 *bis*. **Calcul des corrections Raman pour le benzène.** — Les données expérimentales concernant les intensités relatives $\sigma_j = r_j/R_0$ des raies Raman par rapport aux raies Rayleigh correspondantes sont aussi rares que discordantes.

Le tableau suivant relatif au benzène (¹) en est un exemple.

Intensités et dépolarisations des raies Raman du benzène.

Δν	1 000 σ_j					100 ρ_j			
	(¹)	(²)	(³)	(⁴)	(⁵)	(⁵)	(⁶)	(⁷)	(⁸)
605	2	—	1,28	3,5	0,44	95	86	100	—
685	—	—	—	—	—	—	—	—	81
850	0,5	—	0,93	1,9	0,21	—	—	100	77
992	10	5	10,9	9,5	4,2	5	7	5	(90)
1 180	4	1,5	2,4	4,5	0,5	98	89	—	70
1 585	4	2,5	1,8	3,8	0,14	85	89	100	81
1 605					0,25	75	81		—
3 047	10	7	6,6	—	1,23	88	89	100	D
3 062					1,57	30	34	35	40

(¹) Cabannes [1], p. 307, d'après Daure.
(²) Daure. *Ann. de Phys*, 1929, 12, 375.
(³) Carelli et Went. *Zts. f. Phys.*, 1932, 76, 236.
(⁴) Dhar. *Ind. Journ. Phys.*, 1934, 9, 189.
(⁵) Rao. *Zts. f. Phys.*, 1935, 97, 154.
(⁶) Simons. *Comm. Soc. Scient. Fenn.*, 1932, 6, 13.
(⁷) Kohlrausch. *Der Smekal-Raman Effekt*, 1931, 119.
(⁸) Hibben. *The Raman Effect*, 1939, 223.

Il est donc pratiquement impossible de calculer avec les données actuelles des corrections Raman vraiment significatives.

Pour avoir une idée toutefois de l'ordre de grandeur de ces corrections, on a admis pour un spectre Raman, simplifié par condensation en quatre groupes de raies assez voisines, les valeurs approximatives suivantes établies principalement sur la base des valeurs de Daure

(¹) Les données analogues font défaut pour l'éther.

Spectre Raman condensé du benzène.

j	1	2	3	4
$\Delta\nu_j$ . . .	700	1 000	1 400	3 050
σ_j . . .	0,004	0,007	0,004	0,010
ρ_j . . .	0,8	0,0	0,8	0,5

De même le spectre de la lampe, et par suite du rayonnement Rayleigh diffusé, a été condensé en 6 bandes limitées aux longueurs d'onde 3 500, 3 900, 4 200, 4 600, 5 300, 5 650, 6 100 qui transportent les énergies relatives suivantes :

Spectre Rayleigh condensé de la lampe (SP 500)

k	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
λ_k . . .	3 650	4 050	4 350	4 900	5 450	5 800
$J_k\lambda_k^{-4}$.	0,168	0,155	0,237	0,118	0,187	0,135

A partir de là des tableaux à double entrée ont été établis donnant $\nu_{j,k}$, $s_{j,k}$, $\tau_{j,k}$ en fonction de j et k pour chacun des filtres 6J, W47, W62, W21, valeurs à l'aide desquelles les quantités ξ figurant dans les formules (124) à (139) ont été calculées pour chacune des combinaisons de filtres utilisées.

Le tableau VI réunit les résultats des calculs ; on voit que les corrections, essentiellement variables suivant la radiation, la vibration et la disposition des filtres, sont loin d'être négligeables au degré de précision recherché.

TABLEAU VI

Corrections Raman pour le benzène.

λ_0	F′	F″	$I/I_{0,0}$	$i/i_{0,0}$	$\Delta\rho_0 = \rho_0 - \rho$
4 350 A	6J + W47	—	1,022	1,019	0,0011
	6J	W47	1,013	1,009	0,0015
	—	6J + W47	1,019	1,017	0,0008
5 450 A	W62	—	1,015	1,011	0,0017
	—	W62	1,004	1,005	− 0,0004
5 800 A	6J + W21	—	1,015	1,008	0,0030
	6J	W21	1,016	1,010	0,0025
	—	6J + W21	1,048	1,036	0,0050

Des données plus exactes sur la diffusion Raman seront donc nécessaires pour interpréter correctement les mesures relatives à la diffusion Rayleigh.

CHAPITRE II

Montages optiques et détermination des corrections.

Le même montage général a été utilisé pour les mesures de ρ et de R et les corrections qu'il introduit dans chaque cas sont en partie communes.

27. Réalisation du montage. — Le montage complet tel qu'il se présentait pour les mesures de R est représenté en projection horizontale sur la figure 15 et en perspective cavalière sur la planche III.

La source S est constituée par une ouverture rectangulaire de 2×1 mm à bords nets (lames de rasoir soudées) découpant une région uniforme dans l'image (agrandie deux fois environ) de la colonne lumineuse d'une lampe à vapeur de mercure L (SP 500) projetée par le condenseur Γ ($D = 82$ mm).

Le faisceau est repris par l'objectif O_1 (obj. Krauss de 50 mm de foyer à $f/1,8$ ne diaphragmant pas le faisceau issu de Γ) qui en forme une image S′ agrandie quatre fois environ au centre du tube en croix X contenu dans la boîte thermostatique U.

La température de celle-ci peut être maintenue constante à 0°1 près, de 20° à 50° C grâce à un thermomètre à contacts commandant, par l'intermédiaire d'une série de relais visibles sur la planche III, le passage du courant dans des résistances chauffantes placées sous la boîte U (et aussi sous le ballon réservoir R dans le cas des liquides); celles-ci donnent naissance à un courant ascendant d'air chaud qui, à travers une série d'orifices percés dans le fond de U, vient baigner le tube X et s'échappe lentement par les ouvertures supérieures.

Le faisceau diffusé à angle droit est photographié à l'aide d'une chambre Ch munie de l'obturateur Ω et équipée d'un objectif à court foyer O_2 (obj. « Cinor » Berthiot de 20 mm de foyer ouvert à $f/1,5$) placé derrière le système polarimétrique constitué par le prisme biréfringent W (Wollaston en quartz de 20 mm de côté) et l'analyseur G (prisme de Glazebrook de 13 mm de côté) porté par le cercle divisé C (cercle de 20 cm, divisé sur argent, deux verniers à la minute).

Des diaphragmes Δ, Δ' éliminent la lumière parasite sur le faisceau incident; le diaphragme Δ'' placé à la sortie du tube sur le diffusé permet de limiter l'étendue observée du faisceau.

Ce dispositif est utilisé pour les mesures polarimétriques.



PLANCHE III. — Vue du montage pour les mesures de diffusion Rayleigh.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Pour les mesures photométriques le montage est complété par adjonction d'un petit banc optique coudé à angle droit portant les

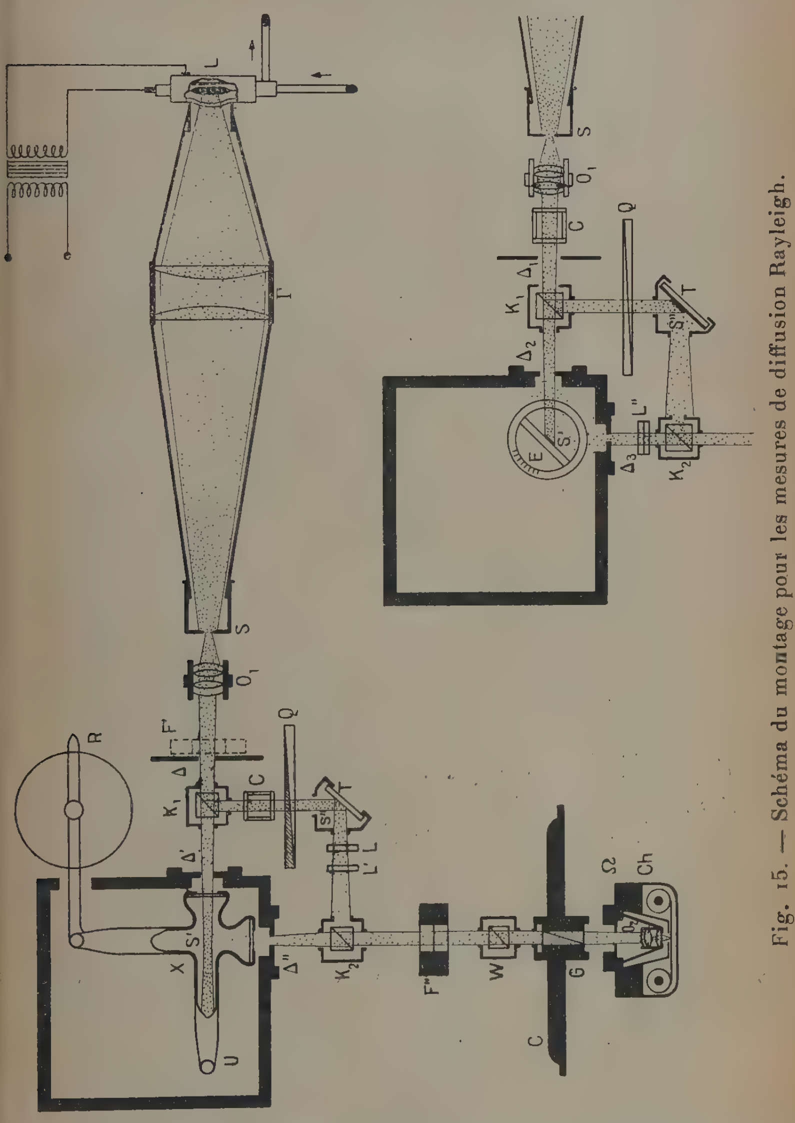


Fig. 15. — Schéma du montage pour les mesures de diffusion Rayleigh.

pièces suivantes : un cube K_1 très faiblement aluminié suivant une diagonale prélève une fraction du faisceau incident pour former, à

travers le coin photométrique Q, une image S″ de la source S sur le diffuseur tare T (dépôt de magnésie).

Cette image est renvoyée dans la direction d'observation par un second cube faiblement aluminié K_2, après traversée des lames absorbantes étalonnées L, L′ qui permettent, avec le coin Q, d'égaliser les brillances de la tare S″ et de l'image de mesure, constituée alternativement par le faisceau diffusé dans le fluide (fig. 15 en haut à gauche) et par l'image S′ projetée sur le diffuseur étalon E substitué au tube X et affaiblie par les lames absorbantes placées en L″ (fig. 15 en bas et à droite).

Une cuve à faces parallèles c (longueur 30 mm), suivant les cas remplie de benzène ou d'éther ou laissée vide (cas des gaz), est interposée soit sur le faisceau tare entre K_1 et T, soit sur le faisceau incident entre O_1 et K_1, afin d'assurer dans tous les cas l'égalité des chemins optiques et de compenser les pertes par réflexion sur les regards d'entrée et de sortie du tube.

28. Réglages préliminaires. — Le réglage initial consiste à placer tout le dispositif optique dans un même plan horizontal, à assurer la perpendicularité de la direction d'observation (Oy) et de celle d'incidence (Ox) et la collimation de l'ensemble, enfin à régler le dispositif polarimétrique (cf. [1], p. 99).

L'horizontalité du dispositif a été facilement obtenue à 1 mm près par rapport au plan de la table portant le montage.

La perpendicularité des axes Ox et Oy a été réglée à l'aide d'une équerre optique substituée en O au tube X et en centrant simultanément sur le faisceau réfléchi (diaphragmé à quelques millimètres en Δ′) le diaphragme Δ″ et le diaphragme d'entrée du Wollaston ; l'erreur totale est inférieure à ± 2 mm. sur la distance de Δ″ à W (230 mm), soit $< 30'$; l'erreur probable estimée de ce réglage est de 5′ à 10′.

Les positions correspondantes des supports à vis calantes de la boîte U et du cercle C ont été alors fixées et repérées par rapport à la table.

Le réglage du dispositif polarimétrique est ensuite obtenu uniquement à l'aide des commandes individuelles et indépendantes dont sont munis le Wollaston W et le Glazebroock G par rapport au cercle.

L'autocollimation de ces deux pièces a été obtenue à mieux que ± 1 mm sur le même bras de levier, correspondant en particulier à un défaut de parallélisme des arêtes du Wollaston et du faisceau incident inférieur à 10′ (e. p. $\pm 2'$) ; les défauts de taille du prisme sont du même ordre.

Le réglage de la verticalité de la direction de dédoublement du biréfringent a été effectué par l'observation en lumière verte d'un

cheveu tendu par un poids et placé à 30 cm de l'œil ; dans ces conditions l'observation est très sûre et d'une grande sensibilité ; l'erreur de réglage estimée est inférieure au quart de l'épaisseur du cheveu, soit $< 0{,}03$ mm, pour un dédoublement total de 5 mm environ ; l'erreur correspondante sur l'orientation du biréfringent est inférieure à $2'$.

Enfin le réglage du zéro du cercle divisé ($\theta = 0°$ pour l'extinction de la vibration I), fait de la façon habituelle en affaiblissant la vibration i avec un nicol interposé devant W, a été assuré à mieux que $4'$ environ ; ce réglage n'a d'ailleurs pas besoin d'être très précis, l'azimut d'extinction étant éliminé par la symétrie des mesures (cf. chap. III).

L'ensemble de ces erreurs n'a qu'une influence totalement négligeable sur les mesures de ρ et de R ; la plus importante, qui est celle résultant pour ρ du défaut de perpendicularité des axes Ox et Oy est en effet, d'après la formule connue ([1], p. 94) :

$$\rho(\beta) = \rho\left(\frac{\pi}{2}\right) + (1 - \rho)\cos^2\beta$$

inférieure à :

$$\Delta\rho < 10^{-4}(1 - \rho) < 10^{-4} \qquad \left(\beta - \frac{\pi}{2} < \pm 3\sigma'\right)$$

et par suite encore négligeable devant les erreurs accidentelles des mesures.

29. Facteur de polarisation de la source. — Celui-ci a été déterminé par application de la formule (78) en comparant les facteurs de dépolarisation ρ'_H et ρ'_V de l'éther mesurés par la méthode de Cornu (chap. III) dans les deux positions horizontale (position normale) et verticale de la lampe.

Trois déterminations partielles bien concordantes résultant de 16 mesures (série O) en lumière totale ou avec filtre 6J sur le faisceau incident donnent :

$$\eta_0 = 0{,}9926 \pm 0{,}005 \text{ e. p.}$$

correspondant à une proportion de lumière polarisée de l'ordre de 0,35 o/o.

L'introduction de ce facteur dans la formule (28) permet de déduire la dépolarisation vraie de la valeur observée ρ'_H.

30. Facteur de polarisation du banc photométrique. — C'est surtout le facteur $\eta = \eta_0 r'$ qui est intéressant, les comparaisons i_1/I_2 où r'' interviendrait n'ayant pas été retenues.

La série B servant à la mesure des densités des lames absorbantes (cf. Ire partie, chap. Ier, § 5) a déjà donné une valeur du rapport :

$$\frac{J'_V}{J'_H} = \eta' = \eta'_0 r' = 0{,}880 \pm 0{,}0005 \text{ e. p.}$$

relatif à la lampe HP 500 en position verticale.

Pour celle-ci les mesures photoélectriques et photographiques (série A) préliminaires avaient donné, par la même méthode (comparaison des densités D'_V et D'_H), $\eta'_0 = 1{,}003 \pm 0{,}0005$ e. p., d'où :

$$r' = 0{,}877 \pm 0{,}001.$$

A titre de contrôle une détermination indirecte, moins précise, a été faite par application de la formule (74) en comparant les dépolarisations de l'éther et du benzène mesurées d'une part en l'absence du banc et d'autre part avec le banc en place.

D'après les 19 mesures effectuées (série Q) en lumière totale ou filtrée :

$$\eta = 0{,}854 \pm 0{,}025 \text{ e. p.}$$

d'où :

$$r' = 0{,}860 \pm 0{,}025 \text{ e. p.}$$

Cette valeur, bien que peu précise, est en accord convenable avec la précédente qui peut donc être adoptée. On en déduit le rapport des intensités des vibrations H et V dans le faisceau incident, à la sortie du cube K_1 :

$$\eta = 0{,}870 \pm 0{,}001 \text{ e. p. } (^1)$$

C'est ce facteur qui intervient dans les formules (53), (59), (87) et (93) donnant les intensités vraies en fonction des intensités observées.

31. Facteurs de polarisation de l'étalon. — L'étalonnage du diffuseur étalon (Ire partie, chap. II) a donné α et $b = \alpha_H/\alpha_V$; il reste à déterminer, d'après les équations (37) à (44), les rapports a, c, d pour obtenir les facteurs de brillance partiels.

Ces rapports ont été déterminés directement par des mesures de polarisation (méthode de Cornu), donc indépendamment des valeurs absolues des facteurs de brillance eux-mêmes.

Deux séries de mesures ont été faites, l'une au cours des mesures

(1) Comme il a été déjà indiqué les valeurs $D'_V - D'_H$ n'indiquent aucune variation appréciable de η en fonction de λ.

principales (série N), en lumière incidente faiblement convergente, l'autre après le second étalonnage (série X), en lumière incidente parallèle. Il y a d'ailleurs lieu de tenir compte de ce que la valeur a' observée diffère légèrement de a par suite de la faible polarisation de la lumière incidente; on trouve facilement que la formule (45) doit être remplacée dans ce cas par :

$$(45') \qquad a' = \frac{\eta_0 c(1+d) + bd(1+c)}{\eta_0(1+d) + b(1+c)}$$

de même lorsque le banc photométrique est interposé on observe :

$$(45'') \qquad a'' = \frac{1}{r''} \cdot \frac{\eta_0 r' y + t}{\eta_0 r' x + z}$$

au lieu de $a = (y + t)/(x + z)$ en lumière incidente naturelle.

Pour la série N, $\eta_0 = 0{,}9926 \pm 0{,}0005$ e. p. (§ 29); pour la série X, la valeur η_0' observée dans le faisceau réfléchi latéralement par le prisme P (fig. 3) est $\eta_0' = 0{,}987 \pm 0{,}001$: e. p. [1].

Avec ces valeurs, le calcul de a' par la formule (45') donne les résultats suivants :

		6J + W21	W62	6J + W47
Série N :	a'_c	0,8938	0,8973	0,9235
	O — C	— 0,0054	+ 0,0050	+ 0,0058
Série X :	a'_c	0,8795		0,9168
	O — C	+ 0,0033		— 0,0007

La moyenne des O — C s'élève à + 0,0007 seulement pour les mesures faites dans chacune des deux séries (W21, W47) et + 0,0016 pour l'ensemble des mesures (W62 y compris). L'écart moyen pour l'ensemble est ± 0,004. La vérification s'effectue donc de façon très satisfaisante, si l'on remarque que la comparaison fait intervenir les déterminations indépendantes de 5 constantes distinctes (η_0, a', b, c, d).

Les valeurs finalement adoptées des facteurs de polarisation de l'étalon sont réunies dans le tableau VII. Les erreurs probables indiquées résultent en partie d'un calcul défini, en partie d'une estimation plutôt large.

(1) Je remercie M. A. Dollfus à qui je dois cette détermination, ainsi que quelques mesures directes de la proportion de lumière polarisée diffusée à angle droit par l'étalon. Ces mesures, faites visuellement avec un polarimètre de Lyot, sont, compte tenu des erreurs probables, en excellent accord avec les mesures photographiques.

TABLEAU VII

Facteurs de polarisation adoptés pour l'étalon.

	W21	W62	W47
b	0,886 ± 1	0,888 ± 2	0,914 ± 2
c	0,672 ± 3	0,680 ± 5	0,710 ± 2
d	1,198 ± 3	1,200 ± 5	1,212 ± 3

Ces valeurs permettent de calculer les facteurs de brillance partiels x, y, z, t, ou plus précisément les coefficients caractéristiques correspondants $\chi_{\alpha_{\mathrm{I}}}$ et χ_{α_i} qui s'en déduisent, par les formules (56) et (60), compte tenu de la valeur de η obtenue au § 30.

Les valeurs de ces coefficients sont réunies dans le tableau VIII ; les erreurs probables sont aussi déduites de celles du tableau VII. On voit que ces coefficients sont déterminés à 1 ou 2 millièmes près.

TABLEAU VIII

Coefficients de correction $\chi_{\alpha_{\mathrm{I}}}$ et χ_{α_i} adoptés.

	W21	W62	W47
$\chi_{\alpha_{\mathrm{I}}}$	1,0211 ± 13	1,0244 ± 20	1,0380 ± 12
χ_{α_i}	1,1326 ± 15	1,1285 ± 25	1,1102 ± 13

Les coefficients correctifs complets χ_{I} et χ_i, qui font intervenir ρ seront calculés par la suite pour chaque cas particulier.

CHAPITRE III

Mesure des facteurs de dépolarisation.

Le principe de la mesure du facteur de dépolarisation par la méthode de Cornu et les causes d'erreur possibles ont été extensivement discutées d'abord par J. Cabannes [1], et plus récemment par

H. Volkmann [18], qui en a signalé de nouvelles ; il semble que tout ait été dit sur ce sujet et je n'y reviendrai donc pas, sauf pour montrer comment les diverses sources d'erreurs connues ont été évitées dans les mesures actuelles.

32. Principe des mesures. — Soit θ_0 l'angle de la section principale de l'analyseur avec la direction de la vibration horizontale lorsque les vibrations i et I séparées par le biréfringent donnent deux images identiques ; le facteur de dépolarisation ρ est donné par :

$$\rho' = \operatorname{tg} \theta_0 \tag{140}$$

En pratique on a toujours déterminé les quatre positions symétriques d'égalité $\pm \theta_0 \pm \pi$, afin d'éviter toute erreur de zéro et d'accroître la précision.

33. Exécution des mesures. — Le montage a été décrit dans le chapitre précédent ; pour les mesures de ρ le banc était enlevé.

Chaque mesure comportait 8 poses réparties symétriquement de façon à encadrer les angles d'égalisation présumés ; la figure 16 montre l'aspect du champ non diaphragmé (a) et la région des images délimitée par le diaphragme $\Delta''(b)$ telles qu'elles ont été le plus souvent utilisées (Planche IV).

La durée des poses en lumière totale variait de 1/10 de seconde (Benzène, f/1,5) à 6 heures (Air, f/2,8).

Pour les liquides les mesures ont été faites également avec des filtres pour mettre en évidence la variation spectrale de ρ.

34. Dépouillement des images. — L'extrême exiguïté des images obtenues (0,2 × 0,4 mm pour les images diaphragmées) n'a pas permis de les mesurer de façon satisfaisante avec le densitomètre utilisé lors des étalonnages.

Il a donc été nécessaire de constituer un microdensitomètre spécialement adapté aux mesures actuelles. Une solution commode a été trouvée dans l'utilisation d'un grand microscope photographique (« Panphot » de Leitz) convenablement modifié par l'adjonction derrière l'oculaire d'un prisme renvoyant le faisceau latéralement sur un écran percé d'une ouverture un peu plus petite que l'image à mesurer et derrière laquelle on a monté une cellule à multiplicateur, suivie d'un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation [1] ;

[1] Je dois remercier ici très vivement M. A. Lallemand qui a bien voulu me confier un de ses multiplicateurs et m'a donné les plus grandes facilités pour faire construire dans son laboratoire, suivant ses indications, un amplificateur d'une parfaite stabilité.

celle-ci est assurée par un secteur tournant actionné par un petit moteur synchrone placé sur le faisceau derrière l'oculaire.

On obtient ainsi des images agrandies 50 fois environ des plages du film, qu'il est facile de centrer avec précision à l'aide des mouvements fins de la platine du microscope. Les diaphragmes à iris du condenseur permettent de réduire au strict minimum l'aire éclairée du film et d'éliminer ainsi presque totalement la lumière parasite. La lampe est alimentée par le circuit à accumulateur-tampon déjà décrit (cf. fig. 2).

Chaque image dédoublée du faisceau est mesurée en succession rapide dans l'ordre I — i — i — I et la moyenne des lectures est adoptée.

35. Réduction des mesures. — Les principes de réduction ont été déjà indiqués dans la Ire partie (§ 5). Il suffit donc de rappeler que l'angle d'égalisation θ_0 (ou plus exactement log tg θ_0) est déterminé par interpolation en prenant pour seconde variable, soit la différence, soit le rapport des déviations relatives aux images I et i.

En pratique toutes les mesures ont été réduites par les deux méthodes et la moyenne des deux valeurs ρ_a et ρ_b obtenues a été adoptée, la différence $\rho_a - \rho_b$ étant le plus souvent négligeable eu égard à la précision des mesures.

Afin de permettre certains contrôles, une partie des déterminations de la série E a été réduite de façon plus détaillée en ce sens que le calcul de ρ a été fait séparément pour chacune des 4 paires de poses déterminant les 4 angles d'égalisation symétriques $\theta_1 = \theta_0$, $\theta_2 = -\theta_0$, $\theta_3 = \theta_0 + \pi$, $\theta_4 = -(\theta_0 + \pi)$.

36. Correction de convergence. — L'ouverture relative du faisceau convergent issu de O_1 (fig. 15) étant de l'ordre de 1/15 (ouverture numérique $\Omega = 0{,}06$) on pouvait théoriquement s'attendre à une correction de convergence négligeable.

On a cherché à mettre celle-ci en évidence par la comparaison des valeurs de ρ obtenues pour le benzène, soit avec l'ouverture entière du condenseur Γ (le faisceau issu de Γ n'est pas diaphragmé par O_1), soit en le diaphragmant aux un ou deux tiers de son ouverture, c'est-à-dire pour les ouvertures numériques $\Omega = 0{,}06$, $0{,}04$ et $0{,}02$.

Cette comparaison a montré qu'aucune variation systématique appréciable de ρ en fonction de Ω n'apparaît ; la variation maximum de ρ en passant de l'ouverture $\Omega = 0{,}06$ à $\Omega = 0$ serait en effet au plus de :

$$\Delta_0\rho' = \rho'(0) - \rho'(\Omega) = -0{,}0005 \pm 0{,}0015 \text{ e. p.}$$

c'est-à-dire inférieure ou égale aux erreurs de mesure (§ 42).

Ce résultat est conforme à ce que permettait de prévoir la formule théorique de Gans ([1], p. 96) qui indiquerait dans le cas présent une correction de $-0{,}0004$.

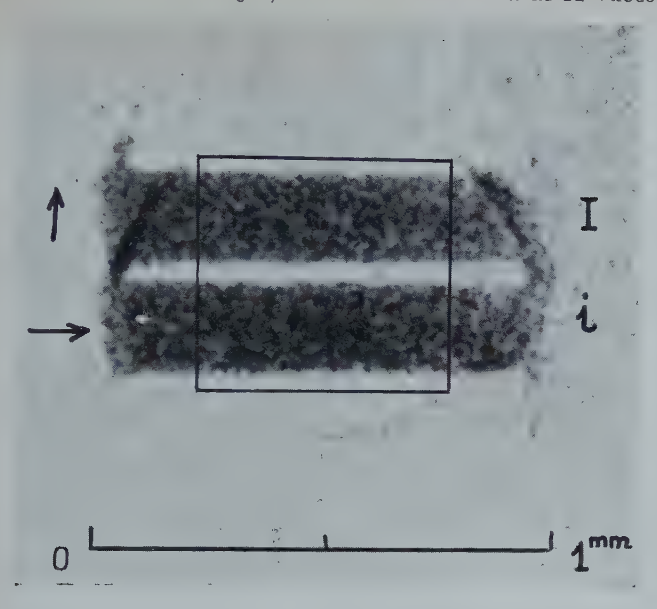


Fig. 16. — *Mesure des facteurs de dépolarisation.*

Aspect des images (× 60) du faisceau diffusé dédoublées par le prisme biréfringent.
í : champ non diaphragmé.
x : limites du champ diaphragmé par Δ″.

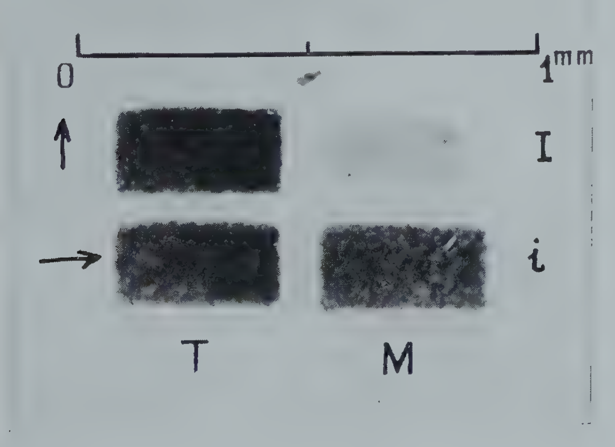


Fig. 17. — *Mesure des facteurs de diffusion.*

Aspect des images (× 60) dédoublées par le prisme biréfringent.
A gauche : images de la tare (S″) réfléchie par le cube K_2.
A droite : images du faisceau diffusé (S′), diaphragmé par Δ″.
La vibration à mesurer (*i′* ou I′) est sélectionnée par rotation de l'analyseur.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS.

Aucune correction de convergence n'a donc été appliquée dans le cas des liquides, mais il en a été tenu compte dans le cas des gaz pour lesquels elle n'est plus totalement négligeable.

37. Correction de diaphragmation. — Les dimensions maxima des faces du Glazebroock analyseur (13 mm) étant au plus égales à l'ouverture libre de l'objectif photographique (20 mm/1,5 = 13 mm environ), il était important de déterminer l'ouverture libre maximum utilisable sans avoir à craindre d'erreur due à l'excentrement des différentes pièces dans le faisceau dédoublé par le Wollaston.

Plusieurs séries de poses sur les liquides, obtenues avec des ouvertures relatives de f/1,5 à f/16, ont effectivement montré qu'à f/1,5, les valeurs de ρ correspondant à un certain secteur du cercle étaient trop faibles, mais que dans la limite de précision des mesures, aucune erreur n'est à craindre dès que l'ouverture relative est inférieure ou égale à f/2,8.

C'est cette ouverture limite qui a été utilisée pour les mesures sur les gaz ; pour les liquides, en particulier le benzène, on a même généralement diaphragmé à f/4 pour plus de sécurité.

Dans quelques cas toutefois, pour réduire le temps de pose, l'ouverture f/1,5 a été aussi utilisée ; les corrections suivantes ont alors été appliquées :

Corrections de diaphragmation : $\Delta_1\rho' = \rho'(f/4) - \rho'(f/1{,}5)$.

Benzène	Ether
+ 0,0125	+ $0{,}0013_5$

38. Correction d'extrapolation. — Dans un certain nombre de cas l'angle d'égalisation cherché ne s'est pas trouvé compris entre les limites prévues, de sorte qu'il a été obtenu par extrapolation et non par interpolation.

Dans ces conditions l'écart de la loi de noircissement réelle par rapport à la formule d'interpolation utilisée pour la réduction introduit une erreur systématique dont il y a lieu de tenir compte.

En toute rigueur cette erreur dépend à la fois de la densité particulière des images considérées et de l'amplitude de l'extrapolation ; en pratique comme la correction reste toujours assez petite, il a paru suffisant d'en déterminer une valeur moyenne par comparaison entre les mesures de ρ obtenues par interpolation ρ'_i et par extrapolation ρ'_e.

La série O donne ainsi pour l'éther les deux valeurs concordantes $\rho'_i - \rho'_e = +0{,}00094$ et $+0{,}00101$.

La série E donne de même pour le benzène $\rho'_i - \rho'_e = +0,0150$, $+0,0073$, $+0,0042$, $+0,0093$.

D'où les corrections moyennes adoptées :

Correction d'extrapolation : $\Delta_2\rho' = \rho'_i - \rho_e$.

	Ether	Benzène
$\Delta_2\rho'$ . .	$+0,0010$	$+0,0090$

Pour les gaz les mesures ne sont pas en nombre suffisant pour établir la valeur de la correction, mais si l'on admet que $\Delta_2\rho'/\rho'$ est sensiblement constant (benzène : $+0,021$; éther : $+0,014$), on aurait pour l'air $\Delta_2\rho' \simeq +0,0005$ et pour le chlorure d'éthyle $\Delta_2\rho' \simeq +0,0002$, quantités pratiquement négligeables.

39. Correction de polarisation. — C'est la correction destinée à tenir compte de la faible polarisation de la lumière incidente (§§ 20, 24) ; ses valeurs calculées pour les liquides par la formule (28) avec $\eta_0 = 0.9926$ sont les suivantes :

Correction de polarisation : $\Delta_3\rho' = \rho - \rho_H$.

	Ether	Benzène
$\Delta_3\rho'$ . . .	$-0,0003$	$-0,0010$

Elle est négligeable pour les gaz.

40. Correction de température. — Pour les liquides les mesures ont été réduites à la température $t_0 = 20°,0$ C par application de la correction :

$$\Delta_4\rho = \rho(t_0) - \rho(t)$$

calculée à partir des coefficients de température établis dans la IIIe partie.

41. Recherche d'erreurs systématiques. — *a*) H. Volkmann [18] a signalé que dans certaines conditions la polarisation mesurée peut être faussée par un défaut d'uniformité de l'éclairement dans le faisceau primaire et que cette cause d'erreur a pu gravement affecter certaines mesures anciennes.

Il paraissait peu probable qu'une telle erreur puisse intervenir dans les mesures actuelles, en raison d'une part de l'excellente uniformité et de la très faible convergence du faisceau primaire et d'autre part de l'étroitesse de l'angle solide utilisé pour l'observation

du faisceau diffusé (ouverture utile < 1 cm, distance du biréfringent à l'axe $Ox \sim 30$ cm).

On a néanmoins effectué le contrôle indiqué par Volkmann et qui consiste à comparer les valeurs de ρ obtenues pour les deux orientations opposées utilisables du Wollaston, c'est-à-dire I au-dessus de $i(\uparrow)$ ou I au-dessous de $i(\downarrow)$.

Les quatre mesures (série Z) faites sur le benzène en lumière totale, ont donné :

	Sens $(\uparrow)$	Sens $(\downarrow)$
ρ (20°)	0,4388	0,4333
e. p.	± 15	± 15

La différence $(\uparrow) - (\downarrow) = + 0{,}0055 \pm 0{,}0020$ e. p. est inférieure aux écarts admissibles ; elle est d'ailleurs exagérée par le fait qu'une des deux mesures dans le sens $(\uparrow)$ est légèrement aberrante (0,4431). Mais on peut remarquer que l'ensemble des mesures antérieures (séries E et Q), faites avec le Wollaston placé dans le sens $(\uparrow)$, donne $\rho = 0{,}4345 \pm 0{,}0005$ e. p. et par suite :

$$\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow) = + 0{,}0012 \pm 0{,}0015 \text{ e. p.}$$

L'absence d'erreur systématique paraît donc bien confirmée par l'expérience.

b) L'influence de la lumière parasite peut se traduire suivant les cas par une erreur par excès (Cabannes [1], p. 100) ou par défaut (Volkmann [18], p. 473) sur ρ.

Dans le cas actuel on doit raisonner comme suit : le faisceau primaire était entouré dans le plan de l'image S' (4 × 8 mm.) par une zone de lumière parasite limitée par le diaphragme Δ' (15 mm) et provenant principalement de la diffusion par les lentilles de l'objectif O_1 (cf. fig. 15); dans cette zone l'éclairement parasite a été grossièrement évalué à $1 . 10^{-3}$ de l'éclairement dans le faisceau primaire.

Mais par suite du faible dédoublement adopté, l'intensité de la lumière parasite superposée aux deux images I et i du faisceau primaire est pratiquement égale dans chaque cas à $I_p + i_p$; on a donc à l'égalité :

$$(141) \quad (I + I_p) \sin^2 \theta_0 + i_p \cos^2 \theta_0 = (i + i_p) \cos^2 \theta_0 + I_p \sin^2 \theta_0$$

ou, compte tenu de $\rho' = \text{tg}^2\, \theta_0$:

$$(I + I_p)\rho' + i_p = (i + i_p) + I_p\rho'$$

d'où :

$$\rho' = i/I = \rho.$$

La lumière parasite n'introduit donc aucune erreur sur les mesures actuelles.

42. Précision des mesures. — Les nombreuses mesures faites sur l'éther (49 mesures) et le benzène (81 mesures) en lumière totale ou filtrée permettent de calculer correctement l'erreur probable interne des mesures.

Les valeurs arrondies adoptées sont réunies dans le tableau suivant :

Précision des mesures de ρ.

	Ether	Benzène
ρ	0,07	0,43
ε_ρ	± 0,0006	± 0,0020

Si l'on admet, à titre d'approximation, qu'il existe une relation linéaire entre ε_ρ et ρ, ces valeurs donnent :

$$\varepsilon_\rho = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \rho = \pm (0{,}0003 + 0{,}004\ \rho)$$

relation qui permet de calculer les erreurs probables des mesures relatives à l'air et au chlorure d'éthyle, soit respectivement ± 0,0004 et ± $0{,}0003_5$; on adoptera la valeur arrondie ± 0,0005.

CHAPITRE IV

Mesure des facteurs de diffusion de Rayleigh.

43. Principe des mesures. — Les mesures consistent à comparer successivement la brillance de la tare à celle du faisceau diffusé par le fluide et à celle de l'étalon, de façon à obtenir le rapport K, puis à mesurer l'épaisseur h du faisceau suivant Oy.

La formule (32) donne ensuite R, α étant connu (tableau VII).

Désignons par L' les lames interposées devant la tare T de brillance B_T, lors de la comparaison avec le fluide (cf. fig. 15) et par X'_0 l'abscisse du coin, déterminée par interpolation, donnant l'égalité de densité des images ; on peut écrire symboliquement :

$$\log B = \log B_T - (\Sigma L' + X'_0). \tag{142}$$

Désignons de même par L'' les lames interposées devant l'étalon (et s'il y a lieu par L''' celles interposées devant la tare) lors de la

comparaison avec l'étalon (cf. fig. 15) et par X_0'' l'abscisse d'égalisation sur le coin ; on peut écrire :

$$\log B_0 - \Sigma L'' = \log B_T - (\Sigma L''' + X_0''). \tag{143}$$

Si les symboles représentent maintenant des densités optiques, on tire de (142) et (143) :

$$\log K = \log B_0 - \log B = \Sigma L' + \Sigma L'' - \Sigma L''' + (X_0' - X_0'') \tag{144}$$

d'où, d'après (32) :

$$\log R = \log \alpha - \log h - \log K. \tag{145}$$

En pratique les mesures sont faites séparément sur I' et i' et l'on obtient en réalité :

$$\log K' = \log B_0' - \log B' \tag{146}$$

d'où l'on déduit la valeur de log K par application des formules (52) et (58), soit :

$$\log K = \log K' + \log \chi. \tag{147}$$

44. Exécution des mesures. — Le montage a été décrit au chapitre II (cf. fig. 15).

L'étendue du champ était limitée par un diaphragme convenable placé en Δ'', de façon à obtenir une plage d'aspect identique à celui de l'image S'' reçue par la tare. La figure 17 montre l'aspect des plages ainsi obtenues dédoublées par le wollaston (Planche IV).

La composante à mesurer était isolée par orientation du glazebroock ($\theta = 0°$ pour i', 90° pour I').

Chaque mesure comportait 3 à 5 poses sur le fluide, couvrant un intervalle de 1 à 4 cm du coin autour de l'abscisse d'égalisation présumée, approximativement connue d'après des essais préalables. La durée des poses variait de 5 secondes (I, benzène) à 24 heures (I, air, argon) pour l'ouverture f/1,5 et le filtre 6J + W47 [1].

Après achèvement des poses sur le fluide, le diffuseur étalon, monté dans son cadre orientable, était substitué au tube en croix dans la boîte U ; celle-ci, fixée par trois vis sur son support, était enlevée pour cette opération et remontée exactement dans la même position repérée par rapport à son support resté libre. Le cadre du diffuseur était alors orienté par autocollimation, comme il a été indiqué (§ 28) ; puis le diffuseur était monté dans son cadre et celui-ci replacé à l'angle correspondant repéré à 2' ou 3' près (e. p.) sur le cercle C_E.

[1] Les poses longues étaient de plus renforcées après exposition par traitement à la vapeur de mercure.

La cuve compensatrice c étant placée dans le faisceau incident (fig. 15), des séries de trois à cinq poses ($\sim$ 1 seconde) étaient alors faites dans les mêmes conditions que les précédentes, de façon à encadrer la position d'égalisation probable sur le coin.

Pour les intercomparaisons directes des liquides, la cuve était remplie de l'un ou l'autre des liquides comparés et chacun des deux liquides était enregistré ainsi ; il n'a pas été jugé prudent d'appliquer la même méthode pour une comparaison directe des gaz aux liquides en raison de la grande différence des chemins optiques dans les deux cas, qui aurait empêché d'avoir une image nette pour l'une au moins des expériences.

Enfin la profondeur éclairée dans le plan de visée yOz était déterminée en impressionnant sous l'incidence normale dans le faisceau incident un morceau de film « Panatomic X », pressé dorsalement au contact du plan de référence par une glace substituée à l'étalon. Deux images bien mesurables étaient ainsi obtenues par noircissement direct, généralement avec des poses de 30 secondes et 5 minutes.

L'emploi du noircissement direct sur film à grain fin élimine les erreurs dues à l'irradiation et aux déformations des papiers par développement utilisés par les expérimentateurs antérieurs.

45. Réduction des mesures. — Les images ont été mesurées avec le microdensitomètre décrit dans le chapitre précédent (§ 34).

La détermination de X_0 a été faite graphiquement en portant les valeurs de $\log \Delta_M/\Delta_T$ (logarithme du rapport des déviations relatives

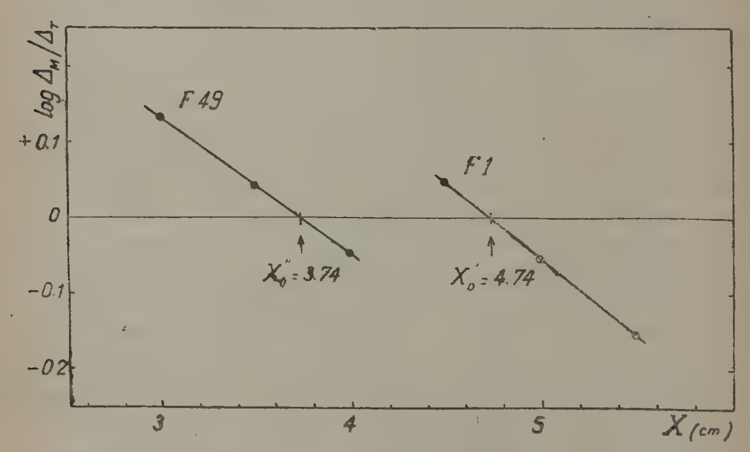


Fig. 18. — Réduction des mesures de facteur de diffusion.

Détermination des abscisses d'égalisation sur le coin entre l'image de la tare et celle de mesure, liquide (X'_0) et étalon (X''_0).

à la tare et à l'image de mesure, fluide ou étalon) en fonction de l'abscisse X sur le coin, comme le montre la figure 18.

La mesure de h sur les images à noircissement direct a été faite sur une machine à mesurer donnant le micron, précision surabondante en raison des irrégularités des bords du diaphragme source.

46. Corrections. — La correction de convergence étant nulle d'après les résultats des mesures de dépolarisation (§ 36), les mesures de R ne nécessitent en principe aucune autre correction que celle de température et de pression.

Les mesures des gaz ont été réduites aux conditions normales (0°, 760 mm.) par les formules habituelles ; celles des liquides ont été ramenées à 20° C. à l'aide des coefficients de température déterminés expérimentalement (IIIe partie, chap. II).

En pratique chaque mesure de R comportant toute une suite d'opérations d'assez longue durée, le nombre des mesures réalisées est assez restreint et il n'est pas possible de s'en remettre uniquement au jeu du hasard pour obtenir une compensation des erreurs accidentelles ; il y a donc lieu de discuter chaque mesure en particulier.

Les mesures rejetées ou les corrections adoptées sont indiquées dans la IIIe partie.

47. Précision des mesures. — Les formules (32), (121), (144) et (147) donnent immédiatement :

$$\frac{dR}{R} = 4\frac{d\lambda}{\lambda} + \frac{d\alpha}{\alpha} + \frac{dh}{h} + 2{,}3\, dD_L + 2{,}3 dD_X. \tag{148}$$

Dans la discussion de cette relation il y a lieu de distinguer deux sortes de termes :

1° *Les termes systématiques*, c'est-à-dire ceux qui, bien que provenant des erreurs accidentelles des déterminations auxiliaires, ont une influence constante sur toutes les mesures absolues de R ; ce sont :

a) l'erreur $4d\lambda/\lambda$ correspondant à une erreur $d\lambda$ sur la longueur d'onde effective λ_Φ (tableau V) ;

b) l'erreur $d\alpha/\alpha$ sur le facteur de brillance α de l'étalon (tableau IV) ;

c) l'erreur $d\chi/\chi$ sur les coefficients de correction $\chi = \chi_\alpha \cdot \chi_R$ (§ 23) qui se réduit pratiquement à celle sur χ_α (tableau VIII) dans le cas des mesures faites sur la composante I, et enfin aussi

d) l'erreur 2,3 dD_L sur la somme $\Sigma L' + \Sigma L'' - \Sigma L'''$ des densités des lames absorbantes, car, dans l'ensemble, les combinaisons de lames utilisables ont été à peu près toujours les mêmes pour les gaz, comme pour les liquides.

Soient ε_λ, ε_α, ε_χ et ε_D les erreurs (probables) *relatives* correspon-

dantes sur R ; la partie constante de l'erreur probable sur R sera donc donnée par :

(149) $$\varepsilon_0 = \sqrt{\varepsilon_\lambda^2 + \varepsilon_\alpha^2 + \varepsilon_\chi^2 + \varepsilon_D^2}.$$

2° *Les termes aléatoires*, c'est-à-dire ceux qui, ayant un caractère accidentel, varient en conséquence d'une mesure à l'autre et dont l'influence décroît en moyenne par répétition des mesures ; ce sont :

e) l'erreur dh/h sur l'épaisseur de la couche éclairée, qui dépend beaucoup plus de l'exactitude de la mise au point de l'image S′ dans le plan zOy que de la précision des mesures faites sur sa trace photographique,

f) l'erreur 2,3 dD_x sur la différence de densité d'appoint donnée par le coin photométrique, qui dépend beaucoup plus de la dispersion des mesures photographiques finales que de la précision des mesures absolues d'étalonnage du coin.

En désignant donc comme ci-dessus par ε_h et ε_χ les erreurs probables relatives correspondantes sur R, la partie aléatoire de l'erreur probable sur R sera donnée par :

(150) $$\varepsilon_1 = \sqrt{\varepsilon_h^2 + \varepsilon_\chi^2}$$

et par suite l'erreur probable totale d'une valeur de R déduite de n mesures est :

(151) $$\varepsilon_R = \sqrt{\varepsilon_0^2 + \frac{\varepsilon_1^2}{n}}.$$

D'après les données relatives aux déterminations auxiliaires on peut admettre les valeurs suivantes des erreurs probables :

$\varepsilon_\lambda = \pm 0{,}2$ o/o (W47), $\pm 0{,}3$ o/o (W62), $\pm 0{,}4$ o/o (W21)
$\varepsilon_\alpha = \pm 0{,}3$ o/o (W21 et 47), $\pm 0{,}4$ o/o (W62)
$\varepsilon_\chi = \pm 0{,}2$ o/o (W47 et 21), $\pm 0{,}3$ o/o (W62)
$\varepsilon_D = \pm 0{,}3$ o/o à $\pm 0{,}4$ o/o ($\Sigma L = L1 + L2 + L3 + L4$)

d'où, en arrondissant :

$\varepsilon_0 = \pm 0{,}5$ o/o (W47), $\pm 0{,}6$ o/o (W21), $\pm 0{,}7$ o/o (W62).

La partie aléatoire ne peut être tirée que des mesures elles-mêmes et celles-ci sont peu nombreuses, néanmoins les résidus des quatre meilleures mesures sur les gaz (séries S, T, U) donnent :

$\varepsilon_1 = \pm 1{,}2$ o/o (W47)

alors que les mesures sur les liquides (séries F, H, V) donnent suivant les filtres :

$$\varepsilon_1 = \begin{cases} \pm 1{,}5 \text{ à } 2 \text{ o/o (W47)} \\ \pm 4 \text{ à } 6 \text{ o/o (W21)}\ (^1). \end{cases}$$

Finalement les erreurs probables des mesures absolues de R ont été calculées par la formule (151) en adoptant les valeurs de ε_0 et ε_1 réunies dans le tableau suivant :

Erreurs probables des mesures de R.

λ	5840	5440	4350
ε_0	±0,6 o/o	±0,7 o/o	±0,5 o/o
ε_1	4 o/o	±6 o/o	±1,5 o/o

A noter que les comparaisons directes des facteurs de diffusion en valeurs relatives sont beaucoup plus précises que les mesures absolues puisque, pratiquement, seul intervient alors le terme ε_{γ} (et éventuellement l'erreur ε_D relative à une seule lame) ; les mesures ne sont pas assez nombreuses pour permettre un calcul défini de l'erreur probable, mais les données utilisables (série V) suggèrent que celle-ci peut être de l'ordre de ±0,3 o/o (W47) à ±1 o/o environ (W21 et W62).

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE PREMIER

Facteurs de dépolarisation.

48. **Dépolarisation des gaz.** — On n'a pas tenté de mesurer la dépolarisation de l'*argon*, pour lequel la valeur $\rho = 0$ a été acceptée (voir ci-dessous).

(1) Cette valeur élevée est due, au moins en partie, au fait que les images obtenues avec les filtres vert (W62) et jaune (W21) étaient généralement sous-exposées ; les mesures avec W62 ne sont pas assez nombreuses pour permettre un calcul correct de l'erreur probable pour ce filtre, mais elle est certainement au moins aussi forte qu'avec W21.

Pour le *chlorure d'éthyle*, une seule bonne mesure avec filtre au nitrobenzène sur le faisceau incident, donne, compte tenu d'une correction de convergence de — 0,0005 :

$$\rho = 0{,}0142 \pm 0{,}0005 \text{ : e. p.} \quad \text{pour} \quad \lambda_\Phi = 5\,050 \text{ A} \quad (t = 23°8 \text{ C})$$

valeur en assez bon accord avec celle de Cabannes $\rho = 0{,}0163$ ([1], p. 98) (¹).

En adoptant $\rho = 0{,}0145$, la dépolarisation limite correspondante ρ_0, donnée par la formule ([1], p. 105) :

$$\frac{\gamma\rho}{6 - 7\rho} = \frac{\rho_0}{6 - 7\rho_0}$$

ou, très approximativement, $\rho_0 = \gamma\rho$, avec $\gamma = 1{,}10$ (cf. § 52) est :

$$\rho_0 = 0{,}0160 \pm 0{,}0005 \text{ e. p.}$$

Pour l'*air*, deux mesures en lumière totale donnent, compte tenu de la même correction de convergence et, pour la première, d'une correction d'extrapolation de + 0,0005 :

$$\rho = 0{,}0305 \text{ : (4 poses, extrapolé)}$$
$$\rho = 0{,}0313 \text{ (8 poses)}$$

on peut adopter :

$$\rho = 0{,}0310 \pm 0{,}0005 \text{ e. p.} \quad \text{pour} \quad \lambda_\Phi = 4\,650 \text{ A} \quad (t = 22°4 \text{ C})$$

Cette valeur diffère fortement de celle adoptée par Cabannes $\rho = 0{,}0415 \pm 0{,}0005$, comme moyenne de plusieurs déterminations concordantes ([1], p. 87).

Ces valeurs, abstraction faite des plus anciennes (Rayleigh, 1918-1920) et complétées par quelques autres plus récentes, sont réunies dans le tableau ci-contre où l'on a ajouté pour comparaison les résultats relatifs à quelques autres gaz.

On voit immédiatement que les mesures antérieures à 1935 donnent des valeurs systématiquement supérieures à celles des deux séries de 1935 ; la concordance impressionnante des mesures anciennes ne révèle qu'une communauté d'erreurs déjà analysées par Volkman [18] : lumière parasite, erreurs de réglage, correction de convergence, produits impurs ou fluorescents.

(¹) Cette dernière valeur résulte en partie d'une extrapolation à $\Omega = 0$ par la formule théorique de Gans, à partir de mesures faites avec des ouvertures atteignant 0,29 ; les deux mesures faites avec $\Omega = 0{,}02$ donnent 0,0161.

Valeurs de 100 ρ mesurées pour l'air et divers gaz.

Année	1920 (1)	1923 (2)	1924 (3)	1927 (4)	1932 (5)	Moy.	1935 (6)	1935 (7)	Moy.
Air . . .	4,0	4,37	4,15	4,15	4,15	4,15	—	—	—
Ar . . .	0,55	—	0,55 (*)	—	0,56	0,55	—	0,00R	0,00
CH_4 . . .	—	—	1,5	—	1,12	1,3	0,00R	0,34R'	0,1
H_2 . . .	1,7	3,6	2,2	2,74	2,57	2,45	0,90R	—	0,90
CO_2 . . .	9,5	10,6	9,8	9,7	9,72	9,75	7,24	—	7,25

(*) Krypton et Xénon. (R) : valeur corrigée des impuretés.
(R') Pureté 96.5 o/o ; valeur corrigée ∼ 0,2.
(1) J. Cabannes. *J. de Phys.*, 1920, **6**, 129 ; *Ann. de Phys.*, 1921, **15**, 5.
(2) C. V. Raman et K. S. Rao, *Phil. Mag.*, 1923, **46**, 426,
(3) J. Cabannes. *J. de Phys.*, 1923, **4**, 276 ; 1926, **7**, 338.
(4) R. Rao. *Ind. J. Phys.*, 1927, **2**, 61.
(5) S. Parthasarathy. *Ind. J. Phys.*, 1932, **7**, 139.
(6) H. Volkmann. *Ann. der Phys.*, 1935, **24**, 457.
(7) R. Ananthakrishnan. *Proc. Ind. Ac. Sc.*, 1935, **A2**, 153.

En confirmation, on peut noter que les dépolarisations non nulles données par les mesures anciennes pour l'argon et le méthane soulevaient de sérieuses difficultés théoriques (la symétrie de la molécule CH_4 et de l'état fondamental 1S de l'argon exigent $\rho = 0$) qui disparaissent avec les mesures récentes.

Dans ces conditions on voit que la mesure actuelle sur l'air se trouve en parfait accord avec les autres valeurs récentes pour indiquer une erreur par excès des mesures anciennes et qu'elle doit donc être acceptée en dépit de la concordance de ces valeurs anciennes. Le tableau suivant, donnant les corrections à apporter aux valeurs anciennes pour les divers gaz étudiés, résume cette confrontation.

Corrections à apporter aux valeurs anciennes de 100ρ.

	Ar	CH_4	H_2	Air	CO_2
100 Δρ . .	— 0,55	— 1,2	— 1,55	— 1,05	— 2,5

Il paraît probable que toutes les mesures anciennes de dépolarisations faibles sont à corriger ainsi de 0,01 à 0,02 ; l'étude de l'éther confirme cette hypothèse (§ 49).

La rectification sensible sur la polarisation de l'air à laquelle conduit notre valeur correspond d'ailleurs aussi à une amélioration appréciable des valeurs du nombre d'Avogadro déduite des études d'absorption atmosphérique (chap. II, § 53).

49. Dépolarisation de l'éther. — Les mesures mettent en évidence la variation thermique, déjà connue, et, pour la première fois, la variation spectrale de ρ.

a) *Variation thermique ; coefficient de température.* — L'ensemble des mesures faites en lumière totale (séries G, O, Q), réduites à 20° C, et trois mesures obtenues de 27° à 45° C permettent une bonne détermination du coefficient de température de l'éther entre 20° et 40° C.

Les données réunies dans le tableau IX conduisent à la formule :

$$(1) \qquad 100\,\frac{\Delta\rho}{\Delta t} = -\,40.10^{-3} - 1{,}7.10^{-4}\,(t - 20^\circ)$$
$$\pm\ 4 \text{ e. p.} \pm\ 2 \text{ e. p.}$$

utilisée pour la réduction des mesures à 20° C (§ 40), et au coefficient de température :

$$(2) \qquad \theta_\rho = \frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\,5{,}0.10^{-3} - 0{,}34.10^{-4}\,(t - 20^\circ)$$
$$\pm\ 5 \text{ e. p.} \pm\ 04 \text{ e. p.}$$

Les erreurs probables des coefficients sont estimées à l'aide des erreurs probables portées dans le tableau IX et qui correspondent à $\varepsilon_\rho = \pm\ 0{,}0006$ (§ 42).

Tableau IX

Dépolarisation de l'éther, coefficient de température.

Lumière totale.

t	20°0		27°0		34°2		45°2
100 ρ e. p.	7,35 ± 01		7,03 ± 06		6,61 ± 06		5,81 ± 10
100 $\Delta\rho/\Delta t$ $\theta\rho$ t		— 0,046 — 0,0064 23°5		— 0,058 — 0,0085 30°6		— 0,073 — 0,0117 39°7	

La connaissance précise du coefficient de température de ρ est importante pour une comparaison correcte des intensités diffusées (§ 55).

b) *Variation spectrale ; influence des raies Raman.* — Le tableau X réunit les valeurs moyennes de ρ, réduites à 20° C, pour les différentes combinaisons de filtres.

TABLEAU X

Dépolarisation de l'éther, variation spectrale (20° C).

Filtres	6J + W21			W62	6J	LT	6J + W47		
(1)	(*ii*)	(*id*)	(*dd*)	(*d*)	(*i*)	—	(*ii*)	(*id*)	(*dd*)
100 ρ e. p.	7,001 —	7,076 —	8,061 —	6,951 (R)	6,982 ± 006	7,353 ± 012	7,266 —	7,334 —	7,155 (R)
n	1	1	2	2	4	25	1	1	2

(R) Les deux mesures sont discordantes.
(1) Positions des filtres : (*i*) sur le faisceau incident : (*d*) sur le diffusé.

On voit que ρ varie beaucoup suivant la position des filtres sur l'incident ou le diffusé; cette variation ne doit pas être attribuée à de la fluorescence, mais à l'influence des raies Raman.

Celle-ci est particulièrement nette pour la combinaison 6J + W21 (*dd*) qui sélectionne dans la lumière diffusée les radiations oranges ($\lambda\lambda = 5\,600 - 6\,300$) émises par le liquide dans la lumière totale de l'arc. On reçoit alors en plus de la diffusion Rayleigh des raies jaunes, les raies Raman de la raie verte, comprises entre 800 et 1 500 cm^{-1} ($\lambda\lambda = 5\,700 - 6\,000$) dont les dépolarisations sont comprises entre 0,3 et 0,80 [19].

Leurs intensités par rapport à la raie Rayleigh sont malheureusement inconnues, de sorte qu'il n'est pas possible de calculer une correction, comme on l'a fait pour le benzène (§ 26); mais, réciproquement, la comparaison des valeurs de ρ mesurées avec le filtre 6J sur l'incident (0,070) et sur le diffusé (0,080) permet d'évaluer grossièrement leur intensité totale à 1 o/o environ de celle de la raie Rayleigh correspondante, ce qui est une valeur vraisemblable.

Faute de pouvoir actuellement calculer les corrections exactes nécessaires dans tous les cas, on pourra accepter provisoirement comme meilleures valeurs de ρ, celles réunies dans le tableau suivant, qui serviront au calcul de R (§ 58).

Dépolarisation Rayleigh de l'éther à 20° C.

λ . . .	5 500 ~	4 500 ~
ρ . . .	0,070	0,073
e. p. . .	± 0005	± 0005

Ces valeurs montrent que les déterminations anciennes, qui donnaient 0,08 à 0,09, sont, comme dans le cas des gaz, erronées par excès de 0,01 à 0,02. Mais elles s'accordent avec celle de Peyrot (1936), $\rho = 0{,}071$ [4]

50. Dépolarisation du benzène. — La connaissance exacte de la dépolarisation du benzène et de sa variation spectrale et thermique présentant une grande importance pour le contrôle des formules théoriques, un nombre élevé de mesures (81 en tout) a été consacré à sa détermination (séries E, Q, Z); elles conduisent à des résultats très sûrs et très précis.

a) *Variation thermique; coefficient de température.* — L'ensemble des mesures en lumière totale et des mesures avec filtre 6J + W47 (*dd*), réduites à 20° C, et les six mesures faites de 30° à 50° C ([1]) permettent une très bonne détermination du coefficient de température entre 20° et 50° C, dont les éléments sont réunis dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Dépolarisation du benzène, coefficient de température.

t	*a*) Lumière totale				*b*) Filtre 6J + W47 (*dd*)			
	20°0	30°3	40°9	50°1	20°0	30°3	40°8	50°2
100 ρ e. p.	43,48 ± 04	42,04 ± 20	40,33 ± 20	38,71 ± 20	43,52 ± 08	42,11 ± 20	40,26 ± 20	38,56 ± 20
100 $\Delta\rho/\Delta t$ $10^3\,\overline{\theta\rho}$ $\overline{t}$	— 0,140 — 3,28 25°1₅	— 0,161 — 3,91 35°6	— 0,176 — 4,45 45°		— 0,137 — 3,20 25°1₅	(— 0,176) (— 4,27) 35°5₅	— 0,181 — 4,59 45°0	

On en déduit :

(3) $$100\,\frac{\Delta\rho}{\Delta t} = -\,13{,}0 . 10^{-2} - 2{,}0 . 10^{-3}\,(t - 20°)$$
$$\pm\ 5\ \text{e. p.}\ \pm\ 2\ \text{e. p.}$$

et :

(4) $$\theta_\rho = \frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\,2{,}9 . 10^{-3} - 0{,}65 . 10^{-4}\,(t - 20°)$$
$$\pm\ 1\ \text{e. p.}\ \pm\ 06\ \text{e. p.}$$

([1]) Les mesures avec filtre W21, moins précises (sous exposition) sont rejetées.

b) *Variation spectrale.* — Le tableau XII réunit les valeurs moyennes de ρ, réduites à 20° C, relatives aux différentes combinaisons de filtres.

TABLEAU XII

Dépolarisation du benzène, variation spectrale (20° C).

Filtres	6J + W21			W62		LT	6J + W47		
	(ii)	(id)	(dd)	(i)	(d)	—	(ii)	(id)	(dd)
100ρ e. p.	42,67 —	42,48 ± 07	42,77 ± 09	43,26 —	42,87 ± 08	43,48 ± 04	43,29 —	43,63 ± 06	43,52 ± 08
$100\varepsilon_1$ (1)	—	± 16	± 22	—	± 17	± 15	—	± 16	± 21
n (2)	2	5	6	2	5	20(R)	3	6	7

(R) en rejetant 5 valeurs incertaines.
(1) e. p. d'une mesure.
(2) Nombre de mesures.

On constate encore des différences assez nettes suivant la position des filtres sur l'incident ou le diffusé, mais on ne constate pas de corrélation bien nette entre ces variations et celles des corrections Raman calculées (tableau VI); dans plusieurs cas la variation est même de sens opposé à celle prévue. Mais, d'une part, les variations observées restent de l'ordre des erreurs possibles et, d'autre part, les corrections Raman calculées sont, comme on l'a vu, assez incertaines.

En attendant la possibilité d'une meilleure évaluation de celles-ci, le mieux à faire est de prendre pour chaque filtre la moyenne des dépolarisations observées pour les deux ou trois combinaisons possibles et de corriger cette moyenne de la moyenne $\overline{\Delta\rho_0}$ des corrections Raman calculées. On arrive ainsi aux valeurs les plus probables de la dépolarisation Rayleigh ρ_0 réunies dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Dépolarisation Rayleigh du benzène ($t = 20°$ C).

λ	5 840	5 440	4 650	4 350
μ [1]	1,5019	1,5059	1,5168	1,5233
$\overline{\rho}$ e. p.	0,4265 ± 5	0,4305 ± 10	0,4345 ± 5	0,4350 ± 5
$\overline{\Delta\rho_0}$	+ 0,0035	+ 0,0005	(0,0000)	+ 0,0010
ρ_0	0,4300	0,4310	0,4345	0,4360
k e. p.	4,874 ± 012	4,864 ± 024	4,855 ± 012	4,840 ± 012

(1) *Intern. Critical Tables*, VII, 33.

La correction Raman pour la lumière totale a été prise égale à 0, parce que la moyenne pondérée, suivant leurs intensités relatives, des dépolarisations des raies Raman du benzène se trouve être très sensiblement égale à la dépolarisation Rayleigh (0.44 env.).

c) *Comparaison avec les mesures antérieures.* — Les mesures anciennes sont extrêmement dispersées et il est inutile de chercher à faire une comparaison détaillée.

La moyenne de 10 valeurs publiées de 1922 à 1927 et obtenues généralement en lumière blanche [1], est :

$$\rho = 0,444 \pm 0,006 \text{ e. p.} \qquad \varepsilon_1 = \pm 0,019$$

ou, en les réduisant à 20° C :

$$\rho = 0,552 \pm 0,006 \text{ e. p.} \qquad \varepsilon_1 = \pm 0,017$$

De même 10 valeurs publiées de 1931 à 1936 et relatives le plus souvent à λ 4 358, donnent :

$$\rho = 0,429 \pm 0,004 \text{ e. p.} \qquad \varepsilon_1 = \pm 0,012$$

ou, à 20° C :

$$\rho = 0,437 \pm 0,004 \text{ e. p.} \qquad \varepsilon_1 = \pm 0,012$$

(1) Parmi les mesures anciennes plusieurs sont faussées par excès par la fluorescence.

Cette dernière valeur est en bon accord avec la nôtre pour la même λ (0,4350 ± 0,0005) ; mais les mesures actuelles sont de 10 à 20 fois plus précises.

d) *Comparaison avec la théorie.* — Les valeurs du tableau XIII reportées sur la figure 19 font apparaître très nettement la variation spectrale de l'anisotropie optique moléculaire prévue par la théorie et qui se trouve mise en évidence pour la première fois avec certitude, sans sortir de l'étendue du spectre visible [1].

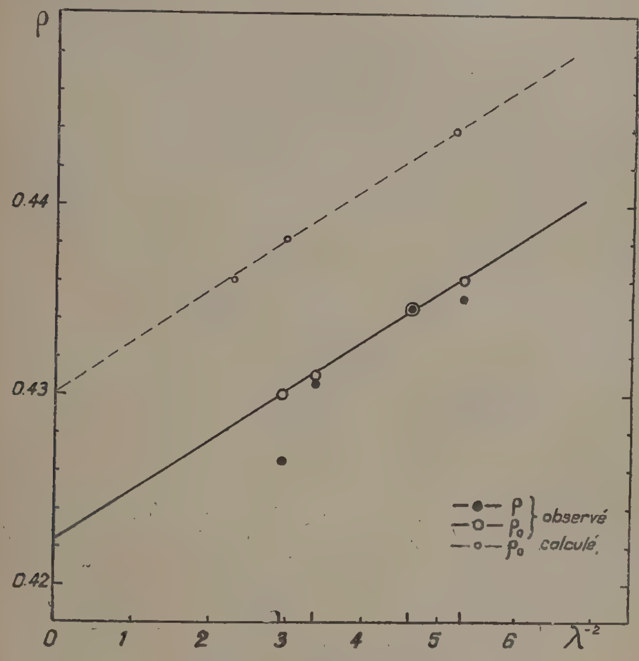


Fig. 19. — Facteur de dépolarisation du benzène.

Comparaison entre les valeurs observées, brutes (ρ) ou corrigées de l'influence des raies Raman (ρ_0), et les valeurs calculées par Gans.

[1] La variation que Krishnan [20] avait pensé mettre en évidence sur l'acide formique dans un intervalle spectral beaucoup plus étendu est très suspecte, comme le montre le tableau suivant, où l'on a réuni ses mesures relatives à trois liquides :

λ	4 358	4 046	3 650	2 967	2 536
CH_2O_2. . .	0,47	0,47	0,49	0,508	0,528
$C_2H_4O_2$ . .	0,44	0,44	0,422	0,405	0,36
C_6H_6 . . .	0,455	0,455	0,455	0,455	—

On voit que, d'une part, les variations observées pour l'acide formique et l'acide acétique sont de sens contraires (la variation pour l'acide acéti-

Les valeurs corrigées ρ_0 sont bien représentées par la relation :

$$\rho = 0{,}4223 + 0{,}0026\,\lambda^{-2} \qquad (\lambda \text{ en } \mu)\ (^1) \tag{5}$$

(en supprimant l'indice o pour simplifier) et le coefficient de λ^{-2} est en parfait accord avec celui que permettait de prévoir la formule de Gans ([1], p. 246) reliant la constante de Kerr Γ à la dépolarisation :

$$\Gamma = \frac{\beta(\varepsilon_0 - 1)(\varepsilon_0 + 2)}{24\pi\lambda\mu}(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)\frac{\rho}{6 - 7\rho} \tag{6}$$

(ε_0 = constante diélectrique, μ = indice de réfraction, β = coefficient de compressibilité isotherme).

En effet, compte tenu de la loi de dispersion de Γ, exprimée par la formule de Havelock :

$$\frac{\Gamma\lambda\mu}{(\mu^2 - 1)^2} = C^{te} \tag{7}$$

on en déduit ([1], p. 248) :

$$\frac{\rho}{6 - 7\rho} = k\,\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}. \tag{8}$$

La dernière ligne du tableau XIII donnant la valeur de la constante k montre que cette relation est convenablement vérifiée dans la limite de précision des mesures, et, par suite, que la dispersion de Γ et celle de ρ conduisent à la même valeur pour la dispersion de l'anisotropie moléculaire (²).

Il serait intéressant de pouvoir vérifier également si la valeur observée du terme constant de la formule (5) concorde avec celle que permet de calculer la formule (6).

En utilisant les valeurs de Γ et de μ mesurées par Mc Comb (1909)

que, dont le sens est théoriquement inadmissible, étant même la plus marquée), et que, d'autre part, aucune variation n'a été décelée pour le benzène.

Enfin on peut noter que la valeur trouvée par Krishnan en 1936 pour l'acide formique à λ 4 358 (0,47) est en désaccord avec sa propre valeur de 1925 (0,530) (cf. [4], p. 361) et avec celle de Peyrot (0,528) [4].

Il paraît évident qu'il ne s'agissait là que d'erreurs systématiques.

(¹) Cette formule remplace celle que j'avais donnée dans une communication préliminaire (*C. R.*, **228**, 914) fondée sur une réduction moins complète des mesures.

(²) M. Servant a justement fait remarquer (*C. R.*, **228**), que la formule (8) n'est pas rigoureuse et que pour un intervalle spectral plus étendu les formules qu'il a établies sont plus correctes, mais la différence est inappréciable dans l'étroit domaine spectral considéré ici.

et en prenant $\varepsilon_0 = 2,270$, d'après Isnardi (1922), et $\beta = 91,7.10^{-6}$ par atmosphère, d'après Röntgen (1891), Gans avait calculé [21], pour $t = 23^\circ 7$ C, les valeurs suivantes de ρ :

λ	6 600	5 800	4 400
μ	1,4935	1,4992	1,5191
ρ . . .	0,4360	0,4381	0,4438

qui donnent :

$$\rho = 0,4300 + 0,0027\ \lambda^{-2}.$$

Le coefficient de λ^{-2} est en très bon accord avec la valeur observée, mais il y a désaccord pour le terme constant qui, réduit à 20° C, s'élève à 0,4350 (O — C = — 0,0127).

Toutefois il faut remarquer que ε_0, β ne sont connus qu'avec une précision assez médiocre (cf. chap. III), et que les mesures absolues de Γ sont elles-mêmes difficiles et fort peu précises.

On ne doit donc pas chercher à déduire ρ de Γ, mais bien faire l'inverse.

CHAPITRE II

Facteurs de diffusion des gaz.

51. Diffusion par les gaz parfaits : argon et air. — Les mesures absolues des facteurs de diffusion R pour l'argon et l'air doivent permettre de vérifier la validité de la formule de Rayleigh-Cabannes.

$$R_0 = \frac{\pi^2}{2n_0\lambda^4}(\mu_0^2 - 1)^2 \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho} \tag{9}$$

pour les gaz parfaits, isotropes (argon) ou anisotropes (air).

On a l'habitude d'effectuer ce contrôle en calculant la valeur du nombre d'Avogadro $N_0 = 22.412\ n_0$ correspondant, d'après (9), à la valeur de R_0 observée, bien que les mesures photométriques ne puissent pas prétendre atteindre à la précision des méthodes modernes de mesure de N.

Les éléments de ce calcul et le détail des résultats sont réunis dans le tableau XIV.

Tableau XIV

Facteurs de diffusion de l'air et de l'argon, calcul du nombre d'Avogadro.

$$\log n_0 = 2 \log \pi - \log 2 - 4 \log \lambda + 2 \log (\mu_0^2 - 1)^2 + \log f(\rho) - \log R_0$$

$$\log N_0 = 4{,}3505 + \log n_0 \qquad \log R_0 = \log R - \log \delta$$

$$f(\rho) = \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho} \qquad \delta = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} = \frac{P}{760} \cdot \frac{273{,}1}{T}$$

Gaz Série	Filtre 6J + W47	P (mm)	T (°K)	log R	log δ	10^8 R_0	10^{-23} N_0
$10^6(\mu_0 - 1) = 286{,}709$, $\log f(\rho) = +0{,}0297$, $\log N_0 = 16{,}0364 - \log R_0$							
Air L	dd	766,4	291°4	− 7,6821	− 0,0245	(2,200 ::)	(4,944 ::)
Air P	dd	760,6	291°1	− 7,7336	− 0,0284	(1,971 :)	(5,516 :)
Air S	id	768,5	289°6	− 7,7553	− 0,0207	1,842	5,902
Air T	id	774,6	292°1	− 7,7673	− 0,0210	1,794	6,063
$10^6(\mu_0 - 1) = 286{,}06$, $\log f(\rho) = 0$, $\log N_0 = 16{,}0048 - \log R_0$							
Argon M	dd	767,4	291°4	− 7,6396	− 0,0240	(2,423)	(4,173)
Argon T	id	798,2	292°0	− 7,7854	− 0,0078	1,669	6,059
Argon U	id	879,0	292°0	− 7,7335	+ 0,0341	1,708	5,921

En rejetant les valeurs visiblement aberrantes fournies par les premières mesures (séries L, M, P), il vient :

par l'argon : $10^{-23}.N_0 = 5{,}99 \pm 0{,}07$ e. p. (séries T, U),
par l'air : $10^{-23}.N_0 = 5{,}98 \pm 0{,}07$ e. p. (séries S, T),

soit, en moyenne :

$$\underline{10^{-23}.N_0 = 5{,}985 \pm 0{,}05 \text{ e. p.}}$$

La meilleure valeur actuellement admise [23, 24] étant :

$$10^{-23}.N = 6{,}023 \pm 0{,}005 \text{ e. p.}$$

on voit que la vérification de la formule (9) se fait avec une précision remarquable ; l'écart $N_0 - N = -0{,}038 \pm 0{,}050$, correspond à une erreur relative de $-(0{,}6 \pm 0{,}9)$ o/o.

52. Diffusion par les gaz non parfaits : chlorure d'éthyle. — Pour les gaz éloignés de l'état parfait qui obéissent, au voisinage de la pression atmosphérique, à l'équation d'état ([1], p. 105 et 146) :

(10) $$\frac{p}{\Delta} = \alpha T(1 - B\Delta)$$

où Δ est la densité théorique (masse contenue dans le volume moléculaire théorique $v_0 = 22\,412$ cm³), α le coefficient 1/273,1 et B une constante liée aux constantes critiques par les formules de D. Berthelot [22], la formule (9) généralisée s'écrit :

(11) $$R_0 = \frac{\pi^2}{2n_0\lambda^4}(\mu_0^2 - 1)^2(1 + 2B\Delta)\frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

qui est elle-même un cas particulier de la formule générale :

(12) $$R = \frac{\pi^2}{2}\frac{R_1T\beta}{N\lambda^4}(\mu^2 - 1)^2\frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

où l'on a posé, compte tenu de (10) :

$$\frac{R_1T\beta n}{N} = \gamma = 1 + 2B\Delta$$

et : $$\frac{(\mu^2-1)^2}{n} = \frac{(\mu_0^2-1)^2}{n_0}\Delta \qquad (R = R_0\Delta)$$

Les valeurs de B ont été calculées par les formules de Berthelot :

$$B = a'_t - b'$$

où : $$a'_t = a'\frac{273,1}{T} = \frac{27}{64}\cdot\frac{\alpha}{T^2}\cdot\frac{T_c^3}{P_c}$$

$$a' = \frac{27}{64}\alpha^2\frac{T_c^3}{P_c}$$

$$b' = \frac{9}{128}\alpha\frac{T_c}{P_c}$$

avec les valeurs des constantes critiques données dans les tables de Landolt-Börnstein (V, 253), soit :

$P_c = 54{,}9$ atm., $T_c = 533°1$ K, d'après Sajotschensky (1878)

ou :

$P_c = 50{,}0$ atm., $T_c = 523°1$ K, d'après Nadejdine (1887) [1].

[1] Daure (*C. R.*, 180, 2032) réduit sa mesure avec $P_c = 54$ atm. et $T_c = 455°$ K, sans indiquer l'origine de cette dernière valeur qui diffère beaucoup des précédentes.

Les valeurs de B calculées avec ces deux groupes de données diffèrent de 3 o/o environ ; on a adopté une valeur arrondie voisine de la seconde, soit :

$$B = 0{,}049$$

d'où les valeurs de Δ et de γ indiquées dans le tableau XIV *bis* qui réunit les résultats des mesures et des calculs.

Tableau XIV *bis*.

Facteurs de diffusion du chlorure d'éthyle, calcul du nombre d'Avogadro.

Série	Filtre	P (mm)	T (°K)	log R	log Δ	log γ	$10^8 R_0$	$10^{-23} N_0$
		6J + W47 ; $10^6(\mu_0 - 1) = 1\ 067{,}8$, $\log f(\rho) = +\ 0{,}0138$			$\log N = 17{,}1626 - \log R_0 + \log \gamma$			
K	*dd*	771,8	291°4	− 6,5699	− 0,0017	+ 0,0406	(27,03)	(5,907)
							26,50	6,025
T	*id*	799,5	292°1	− 6,5718	+ 0,0133	+ 0,0418	26,00	6,159
		6J + W21 ; $10^6(\mu_0 - 1) = 1\ 044{,}6$, $\log f(\rho) = +\ 0{,}0138$,			$\log N = 16{,}6518 - \log R_0 + \log \gamma$			
K	*dd*	771,8	291°4	− 7,0675	− 0,0017	+ 0,0406	(8,594)	(5,731)

La moyenne brute des 2 séries de mesures (K, T) avec filtre W47 donne $10^{-23}N = 6{,}03$; mais on remarque que la valeur donnée par la mesure de la série K avec filtre W21 est nettement aberrante (5,731), ce qui indique l'existence dans ces mesures d'une erreur par excès sur R, plus marquée pour le filtre jaune sur le diffusé.

On peut essayer de corriger la valeur relative au filtre W47 en admettant que la lumière parasite due aux impuretés avait à peu près même intensité pour les trois premières séries de mesures (K, L, M) ; dans ces conditions les nombres du tableau XIV donnent, compte tenu des intensités relatives de la diffusion par les trois gaz, pour la correction :

$$\Delta R/R = +\ 1\ \text{o/o (série L) ou } +\ 3\ \text{o/o (série M)}$$

En adoptant $\Delta R/R = +\ 2$ o/o on obtient les valeurs corrigées indiquées dans le tableau XIV *bis* et la nouvelle valeur moyenne :

$$10^{-23}N_0 = 6{,}09 \pm 0{,}10 : \text{e. p.}$$

un accord convenablea vec les précédentes, compte tenu de sa moindre précision.

Cette précision est toutefois suffisante pour infirmer l'existence d'une différence éventuelle, envisagée par Rocard ([1], p. 158, 230); entre les coefficients de compressibilité microscopique β' et macroscopique β' intervenant dans la formule (12), au moins dans le cas des gaz ; la comparaison directe du chlorure d'éthyle à l'argon et l'air (série T) donnerait $\beta'/\beta = 0{,}98 \pm 0{,}02$ e. p. ; la différence est du sens demandé par Rocard, mais la probabilité pour que $\beta'/\beta = 1$ est supérieure à 50 o/o, alors qu'elle est inférieure à 1 o/o pour que $\beta'/\beta = 0{,}908$ comme le suggérait Rocard.

D'ailleurs cette valeur était surtout nécessaire pour améliorer la valeur de N tirée de la mesure de Daure, ce qui ne présente actuellement plus d'intérêt, et Cabannes avait déjà montré à l'époque ([1], p. 234) qu'il faut prendre $\beta' = \beta$.

53. Comparaison avec les mesures antérieures ; absorption atmosphérique. — Il paraît inutile de comparer les résultats actuels avec ceux de Cabannes sur l'argon ([1], p. 155) et de Daure sur le chlorure d'éthyle ([1], p. 156); ces mesures, qui avaient le mérite d'être les premières, ne visaient pas à une grande précision ($\pm$ 10 o/o environ).

En revanche il est intéressant d'en rapprocher les résultats déduits des études sur l'absorption atmosphérique dont le coefficient k_0, correspondant à la formule (9), est ([1], p. 170) :

(13) $$k_0 = m\,\frac{8\pi^3}{3n_0}\cdot\frac{(\mu_0^2-1)^2}{\lambda^4}\cdot\frac{6+3\rho}{6-7\rho} \qquad (m = \log_{10} e)$$

ou, en posant :

$$y = \frac{(\mu_0^2-1)^2}{\lambda^4}$$

et :

$$f(\rho) = \frac{6+3\rho}{6-7\rho}$$

(13′) $$k_0 = 35{,}909\,\frac{y}{n_0}\,f(\rho).$$

Les deux meilleures déterminations de N par cette méthode paraissent être celles de Tien-Kiu [25], rectifiée par Dufay, fondée sur l'analyse des mesures de la Smithsonian Institution à Montézuma de 1920 à 1930 (atmosphère totale) et de A. et E. Vassy [26], fondée sur des mesures faites au Maroc en 1937, tant sur l'atmosphère totale que sur la basse atmosphère ; les valeurs déduites pour 10^{-23}N étaient respectivement :

$$6{,}216 \pm 0{,}085\ (\text{T}-\text{K}) \text{ et } 6{,}11 \pm 0{,}06\ (\text{V})$$

Mais ces valeurs étaient obtenues en admettant pour la dépolarisation la valeur $\rho = 0{,}042$ que nous savons maintenant être fautive (§ 48); en reprenant le calcul avec la nouvelle valeur $\rho = 0{,}031$, il vient :

$$f(0{,}031) = 1{,}0536$$

au lieu de :

$$f(0{,}042) = 1{,}0736 \text{ (1)}$$

et par suite les valeurs corrigées :

$$6{,}101 \pm 0{,}085 \text{ (T — K)} \quad \text{et} \quad 6{,}998 \pm 0{,}06 \text{ (V)}$$

L'amélioration est donc très appréciable.

54. Conclusion sur la diffusion par les gaz. — En définitive on a maintenant les 5 valeurs distinctes et concordantes suivantes du nombre d'Avogadro fournies par les études de diffusion ou d'absorption moléculaire de la lumière :

Gaz.	$10^{-23}N$ (diffusion)	$10^{-23}N$ (absorption)
Argon	$5{,}99 \pm 0{,}07$	—
Air	$5{,}98 \pm 0{,}07$	$6{,}10 \pm 0{,}085$ (T — K)
		$6{,}00 \pm 0{,}06$ (V)
C_2H_5Cl	$6{,}09 \pm 0{,}10$	

Leur moyenne :

$$10^{-23}N = 6{,}02 \pm 0{,}03 \text{ e. p. (2)}$$

coïncide exactement avec celle que fournissent les méthodes les plus précises de détermination de N.

De plus la valeur fournie par la diffusion de l'air observée au laboratoire concorde très convenablement avec celles déduites de l'absorption atmosphérique.

La validité générale et rigoureuse (au moins à 1 o/o près) de la formule de Rayleigh-Cabannes généralisée paraît donc bien établie dans tous les cas et, en particulier, son application à l'étude de l'absorption atmosphérique semble entièrement justifiée.

(1) Dans les deux articles cités la quantité $f(\rho)$ est donnée par erreur comme $(6 + 3\rho)/(6 - 3\rho)$ au lieu de $(6 + 3\rho)/(6 - 7\rho)$; mais j'ai vérifié que les valeurs numériques de k_0 employées sont correctes.

(2) Moyenne brute : 6,032 ; moyenne pondérée : 6,016.

CHAPITRE III

Facteurs de diffusion des liquides.

Pour le benzène et l'éther les valeurs de R ont été déduites des mesures faites tant sur I′ que sur i', par application des formules du § 23 ; la concordance des valeurs obtenues constitue, surtout dans le cas de l'éther, un contrôle indépendant de l'exactitude des valeurs de ρ mesurées par ailleurs.

La comparaison entre les formules théoriques et l'expérience portera successivement sur les trois points suivants :

1° Les coefficients de température $\Theta_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial t}$.

2° Le facteur de diffusion relatif du benzène rapporté à celui de l'éther et sa variation spectrale.

3° Les facteurs de diffusion absolus et leur variation spectrale.

55. Facteurs de diffusion mesurés. — a) *Coefficients de température.* — Les tableaux XV et XV *bis* réunissent les valeurs du coefficient de température Θ_R déduites des mesures faites dans des conditions strictement comparables entre 20° et 50° C avec les divers filtres, pour le benzène (série F) et pour l'éther (série H).

TABLEAU XV

Facteur de diffusion du benzène, coefficient de température.

Valeurs de $\Theta_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta t}$ entre 22° et 50° C.

Vib.	6J + W21 (dd)	W62 (d)	6J + W47 (dd)	Moyenne
I′	—	+ 0,0050	+ 0,0052	+ 0,0050 ± 0,0002
i'	+ 0,0058	+ 0,0046	+ 0,0042	

Tableau XV *bis*

Facteurs de diffusion de l'éther, coefficient de température.

Valeurs de $\Theta_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta t}$ entre 20° et 40° C.

Vib.	6J + W21 (*dd*)	W62 (*d*)	6J ± W47 (*dd*)	Moyenne
I′	+ 0,0116	—	+ 0,0109	+ 0,0100
i′	+ 0,0067 :	—	+ 0,0097	± 0,0006

Ces valeurs concordantes donnent pour le coefficient de température moyen entre 20° et 50° C :

pour le benzène : $\Theta_R = + 0{,}0050 \pm 0{,}0002$ e. p.
pour l'éther : $\Theta_R = + 0{,}0100 \pm 0{,}0006$ e. p.

b) *Facteurs de diffusion relatifs.* — Le tableau XVI réunit les valeurs, réduites à 20° C, du rapport (§ 25) :

$$\Phi_B = R_B/R_E$$

Tableau XVI

Intercomparaison directe du benzène et de l'éther.

Valeurs de $10^6 R$ et de $\Phi_B = R_B/R_E$, à 20° C (Série V).

Filtres	6J W21 (*id*)	W62 (*i*)	6J + W47 (*id*)
Benzène (I′) :			
10^6R (*B*) (¹)	9,03	13,17 ::	32,32
10^6R (E) (²)	9,34 ::	13,27 ::	31,88
Ether (I′) :			
10^6R (B)	3,18 :	4,63 ::	10,21
10^6R (*E*)	3,28 :	4,56 ::	10,22
R_B/R_E (*a*)	2,753	2,888	3,162
R_B/R_E (*b*)	2,842	2,876	3,142

(¹) Avec la cuve *c* remplie de benzène sur l'incident.
(²) Avec la cuve *c* remplie d'éther sur l'incident.
(*a*) Rapport des mesures absolues (*B*) et (*E*).
(*b*) Rapport moyen pour les deux positions de la cuve.

des facteurs de diffusion du benzène et de l'éther, obtenues par intercomparaison directe des deux liquides (série V).

Compte tenu des incertitudes relatives des diverses déterminations partielles, les valeurs adoptées sont les suivantes :

Facteurs de diffusion relatifs du benzène à 20° C (Ether = 1).

λ	5 840	5 440	4 350
Φ_B	2,80	2,88	3,15
e. p.	± 03 :	± 03 :	± 01 :

Les erreurs probables sont estimées (cf. § 47, *in fine*).

c) *Facteurs de diffusion absolus.* — On a pour chaque liquide 2 séries de mesures indépendantes (séries F et V pour le benzène, séries H et V pour l'éther) dont les résultats sont réunis dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Facteurs de diffusion du benzène et de l'éther.

Valeurs finales de 10^6 R à 20° C.

Filtre	Benzène		Ether		Moyenne adoptée		ε_1	
	Série F	Série V	Série H	Série V	Benzène	Ether	B	E
6J + W47								
ii	31,15	—	13,3	—				
id	31,4 :	32,1	9,9	10,2	31,8	10,1	± 0,5	± 0,2 :
dd	32,5	—	10,0	—				
W62								
i	13,0 :	13,2 :	—	4,6				
d	13,3 :	—	—	—	13,1	4,55	(± 0,15)	—
6J + W21								
ii	8,4 :	—	2,9 :	—				
id	8,5	9,1 :	2,8 ::	3,25 :	8,7 :	3,1	± 0,3 :	± 0,2 :
dd	9,0	—	3,1 .:	—				

En tenant compte de la remarque déjà faite que les intensités mesurées avec les filtres sur le diffusé sont généralement trop fortes (surtout pour 6J + W21) du fait des raies Raman (cf. tableau VI) et des valeurs des rapports B/E imposés par la série V, on est conduit à adopter pour les facteurs de diffusion absolus du benzène et de l'éther à 20° C les valeurs réunies dans le tableau suivant :

Facteurs de diffusion Rayleigh mesurés pour le benzène et l'éther éthylique à 20° C : valeurs de $10^6 R$.

λ	5 840	5 440	4 350
Benzène	8,7	13,1	31,8
e. p.	± 0,2	± 0,4	± 0,3
Ether	3,1	4,55	10,1
e. p.	± 0,1	± 0,15	± 0,1

Les erreurs probables ont été calculées comme il est indiqué au § 47, compte tenu du poids plus faible des séries F et H et de l'interconnexion des valeurs assurée par la série V.

Les valeurs ci-dessus de R pourront être ultérieurement réduites de 1 à 2 o/o environ pour tenir compte de l'influence des raies Raman lorsque les intensités de celles-ci seront mieux connues.

56. Comparaison avec les mesures antérieures. — Bien que la précision des mesures antérieures soit toujours assez médiocre, il peut être ici intéressant de les comparer aux valeurs actuelles car elles sont plus nombreuses que pour les gaz et l'on peut espérer une certaine compensation statistique de leurs erreurs.

a) *Coefficients de température.* — Les mesures de Ramanathan [27] sur l'*éther* donnent, entre 30° et 100° C :

$$\Theta_R = +\,0{,}010$$

en bon accord avec la valeur actuelle (0,0100).

Les mesures de Ramachandra Rao [28] sur le *benzène* donnent, entre 30° et 100° :

$$\Theta_R = +\,0{,}0040$$

en désaccord sensible avec notre valeur (0,0050) ; entre 100° et 180° elles donnent + 0,0053, mais la dérivée seconde peut devenir notable dans ce domaine.

b) *Facteurs de diffusion relatifs.* — Les mesures anciennes ne donnent généralement le rapport des intensités diffusées par le

benzène et l'éther qu'en lumière complexe ; leur précision était d'ailleurs insuffisante pour en déceler la variation spectrale.

La moyenne de 5 valeurs publiées de 1920 à 1925 donne :

$$\Phi_B = 3{,}15 \pm 0{,}10 \text{ e. p.} \qquad \varepsilon_1 = \pm 0{,}21$$

celle de 4 valeurs publiées de 1934 à 1942 est :

$$\Phi_B = 3{,}23 \pm 0{,}21 \text{ e. p.} \qquad \varepsilon_1 = \pm 0{,}42.$$

Les mesures récentes sont donc encore plus mauvaises que les anciennes, dont la moyenne concorde du moins convenablement avec notre valeur. Mais les mesures actuelles sont, là encore, de 10 à 20 fois plus précises.

c) *Facteurs de diffusion absolus.* — Le nombre des mesures véritablement *absolues* sur les liquides est extrêmement restreint ; en fait il n'en existe que deux : celle de Martin et Lehrmann (1922) sur l'éther et celle de Peyrot (1936) sur le benzène.

Toutes les autres sont des mesures indirectes obtenues par comparaison avec un gaz ; les principales sont celles de Cabannes et Daure (1927), qui ont comparé le benzène au chlorure d'éthyle, mesuré antérieurement en valeur absolue, et celle de K. Sunanda Bai (1942) qui a comparé l'éther à l'oxygène comprimé à 65 atm., en prenant pour la diffusion de ce dernier une valeur calculée théoriquement.

Ces quatre déterminations sont réunies dans le tableau suivant :

Anciennes mesures absolues de l'éther et du benzène.

Année Auteur	1922 [1]	1927 [2]	1936 [3]	1942 [4]
λ	4 358	5 440	4 358	4 358
t	20°	15°	24°	30°
Benzène 10^6 R.	—	10,7	34,8	—
Ether 10^6 R.	9,2	—	—	9,4

(1) W. H. Martin et S. Lehrman, *J. phys. Chem.*, 26, 1922, 75.
(2) J. Cabannes et P. Daure. *C. R.*, 184, 1927, 520 et ([1], 195).
(3) P. Peyrot. *Ann. de Phys*, 9, 1938, 393 ([4]).
(4) K. Sunanda Bai. *Symposium ...*, 1942, 338 ([5]).

Mais ces données brutes appellent diverses remarques et corrections :

1° De la valeur de Martin et Lehrman pour l'éther on peut déduire la valeur correspondante pour le benzène, soit en prenant leur

mesure de $\Phi(B/E) = 2,82$ ([1], p. 192), d'où $R_B = 27,0$, soit en prenant la valeur actuelle $\Phi = 3,15$, d'où $R_B = 29,0$.

2° De la valeur de Peyrot pour le benzène on peut tirer de même pour l'éther, soit, avec la valeur de Peyrot $\Phi = 3,57$, $R_E = 9,75$, soit, avec la valeur actuelle, réduite à $t = 24°$ C. $\Phi = 3,09$, $R_E = 11,25$.

3° Toujours de la même façon la valeur de Sunandai Bai pour l'éther donne, soit, avec sa valeur $\Phi = 3,1$, $R_B = 29,1$, soit, avec la nôtre réduite à 30° C, $\Phi = 3,00$, $R_B = 28,2$.

Il n'est pas certain *a priori* que les valeurs de R réduites avec la valeur actuelle de Φ soient préférables, car si certaines des mesures anciennes ont porté sur des produits fluorescents, les valeurs de Φ observées par les auteurs seraient préférables ; dans le doute nous adopterons les valeurs moyennes des deux réductions.

4° La mesure de Cabannes et Daure mérite d'être rediscutée de façon plus détaillée ; d'après leurs indications ces auteurs ont fait en réalité deux mesures distinctes :

a) une mesure visuelle qui a donné, pour λ 5 440 et $t = 15°$ C :

$$\varphi(B/C) = I_B : I_C = 81,$$

d'où, avec nos valeurs de ρ, $\Phi(B/C) = 114$, et, par suite, avec la valeur théorique du facteur de diffusion du chlorure d'éthyle [1] (pour 19° C, 75 cm. ; $\Delta = 0,964$, d'où $\gamma = 1,095$ et $R_C = 1,01 . 10^{-7}$ cm^{-1}) :

$$R_B = 11,5 . 10^{-6} \text{ cm}^{-1} ;$$

b) une mesure photographique qui a donné, pour $\lambda \sim 4\,300$:

$$\varphi(B/C) = 81$$

d'où, avec nos valeurs de ρ, $\Phi(B/C) = 115$, et, par suite, avec la valeur actuelle du facteur de diffusion du chlorure d'éthyle ($R_C = 2,65 \; 10^{-7}$ cm^{-1}) :

$$R_B = 30,5 . 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Enfin, à l'aide de ces deux nouvelles valeurs on peut déduire les valeurs correspondantes pour l'éther avec les facteurs Φ actuels.

Les valeurs ainsi révisées et réduites à 20° C sont réunies dans le tableau suivant :

(1) Les mesures déjà bonnes de ρ obtenues par Cabannes sur le benzène et le chlorure d'éthyle montrent que dans ce cas la fluorescence n'est pas à craindre ; la valeur trop élevée obtenue par Daure sur le chlorure d'éthyle (correspondant à une valeur de R trop faible) montre que c'est son étalonnage en valeur absolue qui était fautif, ce qui n'a rien de surprenant.

Valeurs de 10^6 R révisées, réduites à 20° C.

λ	(1) 4 358	(2, a) 5 440	(2, b) 4 300	(3) 4 358	(4) 4 358
Ether	9,2	4,1	10,0	10,1	8,5
Benzène	28,0	11,8	31,3	34,1	27,2

On doit encore remarquer que si les quatre premières valeurs (1) (2a), (2b), (3), sont directement comparables aux mesures actuelles, la dernière (4) a été faite avec un spectrographe dans des conditions sensiblement différentes, non exactement précisées ; il semble toutefois que les mesures aient porté sur les images de la raie Rayleigh seule, et non sur l'ensemble raie Rayleigh + spectre Cabannes-Daure; dans ces conditions il n'est pas surprenant que les valeurs obtenues soient trop faibles (1).

Je ne retiendrai donc pas cette valeur, à laquelle on pourrait d'ailleurs faire aussi des objections d'ordre expérimental ; de plus j'attribuerai le poids 1/2 à la mesure (1), la plus ancienne, vraisemblablement moins précise que les mesures plus récentes.

Dans ces conditions on obtient le tableau suivant, qui permet de comparer les mesures actuelles (B) à la moyenne des anciennes mesures (A).

Valeurs anciennes (A) et actuelles (B) de 10^6 R à 20° C.

λ	5 440			4 350	
	(A)	(B)	(B′)	(A)	(B)
Ether	4,1 ± ?	4,55 ± 15	4,15 ± 15	9,9 ± 2	10,1 ± 1
Benzène	11,8 ± ?	13,1 ± 4	11,8 ± 3	31,8 ± 1,2	31,8 ± 3

Aux valeurs actuelles relatives à 5 440 (B), on a ajouté celles déduites de la mesure à 5 840 (B′) à l'aide de la formule de King

(1) On ne connaît pas avec assez de précision le rapport des énergies transportées par le spectre Cabannes-Daure et par la raie Rayleigh pour pouvoir faire la correction (cf. § 59 b).

(cf. § 57), dont la précision est ici suffisante vu le faible écart de longueurs d'onde en jeu.

Il apparaît ainsi que les mesures actuelles et anciennes sont en parfait accord, sauf pour λ 5 440 où les mesures directes actuelles sont visiblement fautives, étant en désaccord avec les deux valeurs concordantes déduites de la mesure visuelle de Cabannes et Daure et de nos mesures à 5 840.

Si l'on se rappelle de plus que le diffuseur étalon n'a pas été remesuré en lumière verte à la fin des expériences (§ 10) et que les mesures relatives à cette longueur d'onde sont moins précises (§ 47) et moins nombreuses que dans les autres cas, on doit en conclure que c'est sans aucun doute notre mesure absolue à λ 5 440 qui est fautive ; elle sera donc rejetée pour la suite de la discussion.

On peut donc adopter, compte tenu des rapports Φ imposés, les valeurs finales suivantes des facteurs de diffusion de l'éther et du benzène :

Facteurs de diffusion absolus adoptés.

Valeurs de 10^6 R à 20° C.

λ	5 840	5 440	4 350
Ether	3,1	4,1	10,1
e. p.	± 1	± 15	± 1
Benzène	8,7	11,8	31,8
e. p.	± 2	± 3	± 3

Ces valeurs qui paraissent devoir être exactes à 1 o/o près environ (e. p.) à λ 4 350 et à 2 ou 3 o/o à λ 5 440 et 5 840 vont être utilisées pour la discussion des formules théoriques.

57. Les formules théoriques. — *a*) Les théories antérieures a 1928. — Deux groupes principaux de théories de la diffusion ont été discutés dans le passé :

1° les théories dites « phénoménologistes » ou thermodynamiques d'Einstein, Smoluchowski et Gans, dont l'expression finale est donnée par la formule :

$$R' = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT\beta(\mu^2 - 1)^2 \left(\frac{\mu^2+2}{3}\right)^2 \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho} ; \tag{14}$$

2° les théories dites « moléculaires » ou électroniques de Vessot-King, Rocard et Ramanathan, dont l'expression finale est donnée par la formule :

$$R'' = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT\beta(\mu^2 - 1)^2 \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho} . \tag{15}$$

Ces deux formules ne diffèrent que par la présence du facteur $\left(\frac{\mu^2+2}{3}\right)^2$ dans la première ; elles découlent toutes deux de la formule générale :

$$(16) \qquad R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)^2 \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

sur laquelle tout le monde paraît d'accord ; la différence s'introduit lors du calcul de $\partial\varepsilon/\partial p$ (1).

Mais, dès 1928, Rocard ([29], p. 159 et [1], p. 215) avait montré que la façon de différencier la relation de Lorentz dans les premières théories était incorrecte à l'échelle moléculaire et qu'en conséquence le terme $\left(\frac{\mu^2+2}{3}\right)^2$ devait disparaître ; les données expérimentales utilisables à l'époque et toutes celles qui ont été ajoutées depuis (cf. par exemple [4, 5]) confirment entièrement cette conclusion ; la relation (14) ne présente donc plus qu'un intérêt historique et il paraît inutile de la confronter une nouvelle fois avec l'expérience (2).

En outre, Rocard avait cherché à tenir compte des effets de second ordre précédemment négligés et, en particulier, de la diffusion liée à l'action du champ intermoléculaire (champ moléculaire, champ de Lorentz) ([29] et [1], chap. XIV) Cette correction, assez peu importante (voir ci-dessous), ne suffisant pas à rétablir l'accord entre la formule (15) et l'expérience, Rocard avait été amené à envisager l'influence des vibrations atomiques intramoléculaires comme source supplémentaire de diffusion ; malheureusement, faute de pouvoir calculer une expression théorique de la diffusion correspondante, il l'avait simplement représentée par un paramètre h, déterminé, *dans chaque cas*, pour obtenir l'accord avec l'expérience ([29], p. 224 et [1], p. 297) ; en réalité il s'agissait en quelque sorte d'une prévision de l'effet Raman (au changement de λ près) et cette tentative ne présente actuellement plus d'intérêt.

b) Les données théoriques et expérimentales depuis 1928. — Depuis la découverte de l'effet Raman et de l'effet Cabannes-Daure, l'attention des théoriciens et des expérimentateurs s'est surtout tournée vers l'étude de ces nouveaux effets et de la structure fine de la raie Rayleigh, et l'on a eu tendance à accepter la formule (15), éventuelle-

(1) Pour plus de détails sur ces formules, voir [1], chapitres XI, XII. Rappelons que $k = R_1/N$ = constante de Boltzmann, T = température absolue, β = compressibilité *isotherme*, μ = indice de réfraction, ε = constante diélectrique, p = pression.

(2) Par curiosité j'ai pourtant fait cette confrontation ; ses résultats confirment les conclusions antérieures et il n'y a donc pas lieu de les publier.

ment complétée par le terme provenant du champ moléculaire comme l'expression définitive et exacte de la diffusion Rayleigh malgré son désaccord persistant avec les résultats expérimentaux plus récents ([3, 4, 5]) ; on a généralement préféré incriminer l'exactitude des mesures, ce qui était sans doute justifié dans certains cas, et certainement la précision obtenue jusqu'ici était insuffisante pour entraîner la conviction.

Les données actuelles fournissent au contraire les éléments d'un contrôle rigoureux permettant de parvenir à des conclusions certaines à l'égard de la formule (15).

Parmi les résultats théoriques et expérimentaux de cette période (cf. [2], chap. III) les suivants seront utiles pour la suite :

1° La raie Rayleigh est constituée en général par trois composantes, dont les intensités relatives sont entre elles comme :

$$\frac{C_v}{2} : C_p - C_v : \frac{C_v}{2} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\chi}{2} : \beta - \chi : \frac{\chi}{2} \qquad \left(\frac{\beta}{\chi} = \frac{C_p}{C_v}\right)$$

C_p et C_v étant les chaleurs spécifiques à pression et à volume constants, β et χ les coefficients de compressibilité isotherme et adiabatique.

La composante centrale (composante Rayleigh) disparaît en principe lorsque $C_p = C_v$ (cas de l'eau).

Les composantes latérales (composantes Brillouin) se rapprochent de la composante centrale et diminuent d'intensité par rapport a elle lorsque la température augmente.

2° Les radiations constituant le fond continu Cabannes-Daure ont un facteur de dépolarisation voisin de 6/7, caractéristique de la diffusion d'anisotropie (v. ci-dessous) ; leur intensité par rapport à la raie Rayleigh croît rapidement avec l'anisotropie moléculaire, elle est donc élevée pour le benzène et faible pour l'éther.

c) Les formules théoriques a contrôler. — On peut classer comme suit les termes de diffusion théoriques qu'on se propose de confronter avec l'expérience :

1° *La diffusion Rayleigh classique*, somme des termes représentant l'action sur chaque molécule du champ de la vibration incidente (champ excitateur) et du champ induit par l'ensemble des molécules éloignées — extérieures à la sphère de Lorentz — polarisées par le champ excitateur (champ de polarisation).

Son intensité théorique est donnée par la formule (15), qu'on peut écrire encore :

$$(15') \qquad R = R_1 + R_2 = R_1 \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

où :

$$(17) \qquad R_1 = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT\beta(\mu^2 - 1)^2$$

représente la diffusion totalement polarisée ($\rho_1 = 0$) provenant des fluctuations de densité du fluide (diffusion d'hétérogénéité) et :

(18) $$R_2 = R_1 \frac{13\rho}{6 - 7\rho}$$

la diffusion provenant des fluctuations d'orientation des molécules anisotropes (diffusion d'anisotropie), de dépolarisation $\rho_2 = 6/7$.

Dans cette dernière, qui s'identifie au spectre Raman de rotation, on peut encore distinguer deux composantes :

a) la branche Q, coïncidant avec la raie Rayleigh non déplacée, et d'intensité :

$R'_2 = 1/4\, R_2$, pour les molécules non polaires (benzène) et

$R'_2 \simeq R_2$, pour les molécules polaires (éther) ;

b) les branches P et R, entourant la raie Rayleigh, et d'intensité théorique :

$R''_2 = 3/4\, R_2$, pour les molécules non polaires et

$R''_2 \simeq 0$, pour les molécules polaires.

2° *La diffusion de Rocard*, représentant l'action sur la molécule du champ variable induit par la polarisation des molécules voisines — intérieures à la sphère de Lorentz — (champ moléculaire), et qui comprend également (cf. [2], p. 82) un terme d'hétérogénéité :

(19) $$R_3 = 0{,}052 \frac{13}{(\mu^2 + 2)^2} R_1$$

pour lequel $\rho_3 = 6/7$, et un terme d'anisotropie :

(20) $$R_4 = 0{,}80 \frac{13}{(\mu^2 + 2)^2} R_1 \frac{\rho}{6 - 7\rho} = \frac{0{,}80}{(\mu^2 + 2)^2} R_2$$

pour lequel $\rho_4 = 66/67 \cong 1$([2], p. 83).

Par suite de l'agitation thermique la diffusion de Rocard est dispersée en un fond continu entourant la raie Rayleigh, qui, superposé aux branches P et R du spectre Raman de rotation, constitue l'effet Cabannes-Daure.

Pour les liquides à molécules non polaires et fortement anisotropes, comme le benzène, où le terme R''_2 est important, c'est le spectre de rotation qui prédomine ; pour les molécules polaires et de faible anisotropie, comme l'éther, le terme R''_2 est faible ou nul et c'est alors la diffusion de Rocard qui constitue l'essentiel du spectre Cabannes-Daure.

En résumé, les données théoriques généralement admises à l'heure actuelle donnent, dans tous les cas, pour l'intensité totale de la diffusion Rayleigh (raie Rayleigh + spectre Cabannes-Daure) :

(21) $$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 ;$$

nous allons maintenant comparer cette quantité aux données expérimentales.

58. Comparaison avec les formules théoriques. — En vue de cette comparaison il est nécessaire de connaître les grandeurs auxiliaires suivantes :

1° *l'indice de réfraction* μ, les valeurs adoptées, réunies dans le tableau XVIII, sont déduites par interpolation graphique de celles données dans les *Tables internationales critiques*, 7, 38 ; pour l'éther les valeurs de la table, relatives à 17°1 C, ont été réduites à 20° C à l'aide des coefficients de température donnés par Lorenz [30] ; les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de Lorenz ; l'erreur probable ne doit pas dépasser 1 ou 2.10^{-4} ;

2° *la compressibilité isotherme* β ; pour le *benzène*, à 20° C, on a les trois valeurs suivantes :

$\beta = 93{,}3.10^{-6}$ par atm., en extrapolant légèrement les mesures de Röntgen (1891), obtenues entre 6° et 18° [31] ;

$\beta = 94{,}5.10^{-6}$ par mégabarye ($= 95{,}7.10^{-6}$ par atm.), d'après les *Tables internationales critiques*, 3, 39 ;

$\beta = 95{,}7.10^{-6}$ par atm. d'après les données de Raman et Venkataraman (1939) à 24° C [32], réduites avec le coefficient de température des données précédentes.

On adoptera :

$$\beta = 95{,}2.10^{-6} \text{ par atm.,}$$

c'est-à-dire :

$$\beta = 94{,}0.10^{-12} \text{ c. g. s.} \\ \pm{,}5.$$

pour l'*éther*, la valeur de Röntgen [31] à 8°1 ($\beta = 163{,}8.10^{-6}$ par atm.) et celle de Raman [32] à 24°4 ($\beta = 196{,}7.10^{-6}$ par atm.), donnent pour 20° C :

$$\beta = 189{,}5.10^{-6} \text{ par atmosphère} \\ \pm \quad 1 : \text{e. p.}$$

ou :

$$\beta = 187{,}0.10^{-12} \text{ c. g. s.} \\ \pm \quad 1 : \text{e. p.}$$

l'erreur probable est estimée.

Toutes ces données sont réunies dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Données auxiliaires pour les liquides à 20° C.

	Ether	Benzène
μ 5 840	1,3527	1,5019
μ 5 440	1,3543	1,5059
μ 4 350	1,3600	1,5233
$10^4\,\partial\mu/\partial t$ (¹)	— 5,95	— 6,65
$10^{12}\,\beta$ (c. g. s.)	187,0 ± 1	94,0 ± 5
$10^{12}\,\partial\beta/\partial t$	+ 2,2	+ 0,75

(¹) Vers $\lambda \sim 4\,500$.

a) *Coefficients de température.* — En négligeant la diffusion de Rocard, on a, d'après (15) :

$$(22)\qquad \Theta_R = \frac{1}{R}\cdot\frac{\Delta R}{\Delta t} = \frac{1}{T} + \frac{1}{\beta}\cdot\frac{\Delta\beta}{\Delta T} + \frac{4\mu}{(\mu^2-1)^2}\cdot\frac{\Delta\mu}{\Delta t} + \left(\frac{1}{1+\rho} + \frac{7}{6-7\rho}\right)\frac{\Delta\rho}{\Delta t}$$

Avec les données du tableau XVIII et les valeurs de $\Delta\rho/\Delta t$ des §§ 49 et 50, il vient :

Valeurs calculées et observées de Θ_R.

	Ether	Benzène
Calculé (20°)	+ 0,00975	+ 0,00485
Observé (20°-50°)	+ 0,0100 ± 6	+ 0,0050 ± 2
O — C	— 0,00025	— 0,00015
(O — C)/C	— (5 ± 12) o/o	— (3 ± 4) o/o

Il y a donc ici parfait accord avec l'expérience, tout au moins dans les limites assez larges de la précision des données auxiliaires et des mesures.

Mais ce contrôle portant sur des dérivées n'a pas une très grande valeur.

b) *Facteurs de diffusion relatifs.* — La formule (15), toujours en négligeant la diffusion de Rocard, donne encore :

$$(23)\qquad \Phi_B = \frac{R_B}{R_E} = \frac{\beta_B}{\beta_E}\cdot\frac{(\mu^2-1)_B^2}{(\mu^2-1)_E^2}\cdot\frac{[6(1+\rho)/(6-7\rho)]_B}{[6(1+\rho)/(6-7\rho)]_E}\,.$$

Avec les données du tableau XVIII et les valeurs de ρ des §§ 49 et 50, il vient :

Valeurs calculées et observées de $\Phi_B = R_B/R_E$.

λ	5 840	5 440	4 350
Calculé. . .	2,83	2,86	3,02
Observé . .	2,80	2,88	3,15
(O — C)/C. .	—(1 ± 1,5) o/o	+(0,7 ± 1,5) o/o	+(5 ± 1) o/o

Ici le désaccord avec l'expérience, bien que faible, devient assez net et, en particulier, l'écart O — C sur la meilleure valeur (pour λ 4 350) dépasse notablement les erreurs possibles.

TABLEAU XIX

Valeurs de 10^6 R calculées par la formule de King généralisée (20° C).

λ	a) *Ether* 5 840	a) *Ether* 5 440	a) *Ether* 4 350	b) *Benzène* 5 840	b) *Benzène* 5 440	b) *Benzène* 4 350
$\log \pi^2/2\lambda^4$.	17,6277	17,7509	18,1393	17,6277	17,7509	18,1393
$\log kT$ . .	— 13,3931	— 13,3931	— 13,3931	— 13,3931	— 13,3931	— 13,3931
$\log \beta$ . .	— 9,7282	— 9,7282	— 9,7282	— 10,0269	— 10,0269	— 10,0269
$\log (\mu^2-1)^2$	— 0,1620	— 0,1576	— 0,1416	0,1978	0,2060	0,2414
$\log R_1$ . .	$\bar{6}$,3444	$\bar{6}$,4720	6,8764	$\bar{6}$,4055	$\bar{6}$,5369	$\bar{6}$,9607
$10^6 R_1$ . .	2,210	2,965	7,523	2,544	3,443	9,135
R_2/R_1 . .	0,165	0,165	0,173	1,870	1,878	1,923
R_3/R_1 . .	0,046	0,046	0,046	0,037	0,037	0,036
R_4/R_1 . .	0,009	0,009	0,009	0,083	0,083	0,082
R/R_1 . .	1,220	1,220	1,228	2,990	2,998	3,041
10^6 R calculé	2,70 ± 02	3,62 ± 02	9,24 ± 05	7,61 ± 05	10,32 ± 07	27,78 ± 16
10^6 R observé	3,1 ± 1	4,1 ± 15	10,1 ± 1	8,7 ± 2	11,8 ± 3	31,8 ± 3
O — C . .	+ 0,40 ± 1	+ 0,48 ± 15	+ 0,86 ± 1	+ 1,09 ± 2	+ 1,48 ± 3	+ 4,02 ± 35

c) *Facteurs de diffusion absolus.* — Ils fournissent le test le plus sévère et le plus sûr pour la théorie, car les contrôles précédents ne pouvaient faire apparaître que des erreurs différentielles.

Le tableau XIX donnant le détail des éléments de la comparaison pour le benzène et pour l'éther, met en évidence l'importance relative des différents termes R_1, R_2, R_3, R_4 de la formule (21) dans chaque cas.

Les résultats définitifs de la confrontation, mis sous la forme des (O — C) relatifs, sont les suivants :

Facteurs de diffusion calculés et observés à 20° C.

Valeurs de (O — C)/C.

λ	5 840	5 440	4 350	Moyenne (¹)
Éther.	+ 14,9 o/o ± 3,8	+ 13,4 o/o ± 4,0	+ 9,3 o/o ± 1,1	+ 10,5 o/o ± 1,0
Benzène.	+ 14.4 o/o ± 2,6	+ 14,4 o/o ± 3,0	+ 14,5 o/o ± 1,1	+ 14,5 o/o ± 1,0

(¹) Ces valeurs seront à diminuer de 1 o/o à 2 o/o pour tenir compte de l'influence des raies Raman (de vibration) transmises par les filtres (§ 26).

Les écarts O — C sont cette fois bien supérieurs aux erreurs possibles et tout à fait inadmissibles. L'examen de ces nombres montre :

1° que l'erreur sur le benzène est indépendante de λ ; par suite le terme en $(\mu^2 - 1)^2$ de la formule de King représente bien l'allure de la variation spectrale en valeurs relatives ; c'est ce que montre la figure 20 où l'on a porté en abscisses λ^{-4} et en ordonnées la quantité :

$$y = R(\mu^2 - 1)^{-2} \frac{6 - 7\rho}{6(1 + \rho)} ;$$

2° que l'erreur sur l'éther paraît croître avec λ ; c'est cette variation qui se reflétait dans celle de Φ notée plus haut ; mais il faut remarquer ici que l'influence non négligeable des raies Raman pourrait éventuellement expliquer cette variation si, comme il est fort possible, elle est relativement plus importante pour les mesures en lumière verte et jaune que pour celles en bleu (cf. § 49b) ; l'absence de données sur les intensités des raies Raman de l'éther est ici particulièrement fâcheuse ;

3° que l'erreur est sensiblement plus forte sur le benzène que sur l'éther.

On doit donc conclure que la formule de King-Rocard-Ramanathan ne représente pas exactement la diffusion Rayleigh dans les liquides et, en particulier, que, même en tenant compte du champ intermoléculaire, elle conduit à des valeurs absolues trop faibles de 10 o/o (éther) à 15 o/o (benzène).

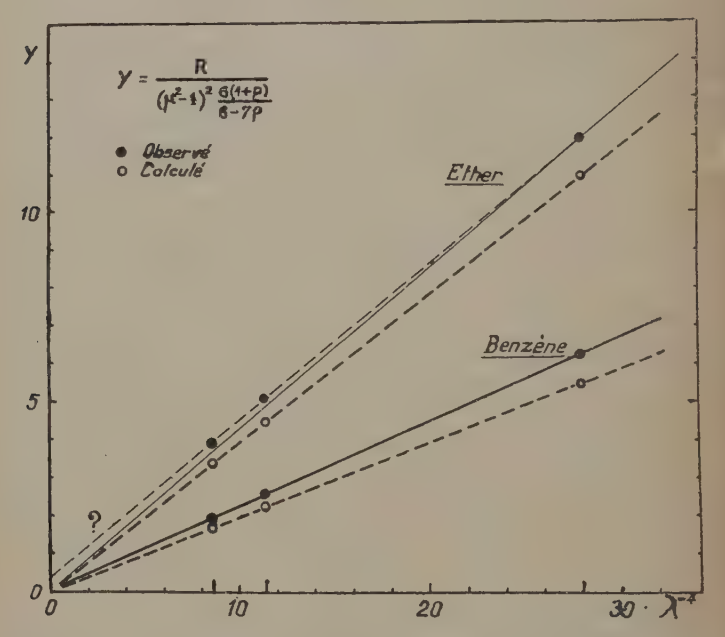


Fig. 20. — Facteurs de diffusion absolus de l'éther et du benzène.

Comparaison entre la théorie et l'expérience ; vérification de la loi fondamentale en λ^{-4}.

59. Discussion et suggestions en vue d'améliorations de la théorie — En vue d'orienter les recherches théoriques futures, il est utile de chercher si l'expérience ne donne pas quelques indications complémentaires sur la nature du ou des termes fautifs de (21).

Pour cela nous porterons notre attention sur les points suivants :

a) *Intensité de la composante Rayleigh ; cas de l'eau.* — L'eau présente une grande importance théorique, car, à la température ambiante $C_p = C_v$ et la composante centrale du triplet Rayleigh disparaît, seules existent les composantes Brillouin déplacées.

Il est intéressant de confronter la théorie avec l'expérience dans ce cas particulier.

Sans insister sur la discussion des données, on prendra pour λ 4 358 et 20° C :

$$\mu = 1{,}3402 \quad \text{et} \quad \beta = 46{,}0.10^{-12} \text{ c. g. s.} \pm 5 \text{ e. p.}$$

d'où :

$$10^6 R_1 = 1{,}625.$$

D'autre part la moyenne de sept valeurs publiées de 1920 à 1942 donne :

$$\Phi = 0{,}197 \pm 0{,}003 \text{ e. p.} \qquad (\text{éther} = 1)$$

et la moyenne des deux mesures les plus récentes (1936, 1943) [4, 33] (¹) :

$$\rho = 0{,}077 \pm 0{,}005 \text{ : e. p.}$$

On en déduit (²) :

$$10^6 R \text{ (calculé)} = 2{,}02 \pm 0{,}03 \text{ e. p.}$$
$$10^6 R \text{ (observé)} = 1{,}99 \pm 0{,}03 \text{ e. p.}$$

On voit que dans le cas où la composante centrale du triplet Rayleigh n'existe pas, la formule (21) donne très exactement l'intensité totale de la diffusion Rayleigh.

Cela engage à comparer les O — C du paragraphe précédent aux valeurs de $(C_p - C_v)/C_p = (\beta - \chi)/\beta$, qui expriment l'intensité relative de la composante centrale du triplet ; on obtient ainsi :

	Eau	Ether	Benzène
$(\beta - \chi)/\beta$ . .	0 o/o	25 o/o	31 o/o
(O — C)/C. .	— (1,5 ± 2) o/o	+ (10,5 ± 1,0) o/o	+ (14,5 ± 1,0) o/o

Il apparaît que la correction à apporter à la formule (21) croît en même temps que la composante Rayleigh centrale.

b) *Intensité du spectre Cabannes-Daure.* — On peut aussi se demander si l'intensité relative du spectre Cabannes-Daure, prévue par la théorie, est bien conforme à l'expérience.

D'après ce qui a été rappelé au § 57-*c*, la théorie prévoit pour ce spectre les composantes suivantes (λ 4 350) :

	Ether	Benzène
$R_2'' : R_1$	0 ~	1,441
$R_3 : R_1$ . . .	0,046	0,036
$R_4 : R_1$ . . .	0,009	0,082
k_c	4,5 o/o	51,2 o/o

(¹) On sait que les mesures de polarisation de l'eau ont donné longtemps des résultats discordants, variant de 0,06 à 0,12 ([1], p. 187).

(²) $R_2/R_1 = 0{,}184$; $R_3/R_1 = 0{,}047$; $R_4/R_1 = 0{,}010$; $R/R_1 = 1{,}241$.

La dernière ligne donne l'intensité relative totale théorique $k_c = R_{CD} : R$ du spectre Cabannes-Daure par rapport à la diffusion Rayleigh totale.

Ces valeurs théoriques sont à comparer à celles qu'on déduit des dépolarisations mesurées avec un spectrographe, soit avec une fente large (ρ_L), soit avec une fente fine (ρ_0) isolant la raie Rayleigh (cf. [2], p. 89) ; en effet avec la fente large (ou sans spectrographe) on mesure :

(24) $$\frac{6}{7}k + \rho_0(1 - k) = \rho_L$$

d'où :

(25) $$k = \frac{\rho_L - \rho_0}{\frac{6}{7} - \rho_0}.$$

Les meilleures mesures de ρ obtenues par cette méthode paraissent être celles de Rousset ([34] et [2], p. 89), qui donnent pour le *benzène* :

$$\rho_L = 0{,}44 \qquad \rho_0 \cong 0{,}13$$

d'où :

$$k_0 \doteq 42{,}5 \text{ o/o}.$$

Cette valeur est inférieure à ce que prévoit la théorie ; toutefois il faut tenir compte de ce qu'une partie du spectre de rotation, la plus intense, est mesurée en même temps que la raie Rayleigh avec la fente la plus fine utilisée ($25\ \mu = 0{,}5$ A) ; mais, pour obtenir la valeur théorique, il faudrait prendre exactement $\rho_0 = 0{,}00$, ce qui ne paraît pas admissible puisque la raie Rayleigh comprend théoriquement le quart de la diffusion anisotrope et que sa dépolarisation théorique :

$$\rho_0 = \frac{\frac{6}{7}R_2'}{R_1 + R_2'} = \frac{\frac{3}{14}R_2/R_1}{1 + \frac{1}{4}R_2/R_1} = 0{,}28$$

dépasse au contraire la valeur observée (¹) ; par suite la valeur de k observée serait déjà trop forte.

Les données expérimentales similaires manquent dans le cas de l'éther.

Par conséquent, il semble, si cette analyse est correcte, que la seule façon d'expliquer les valeurs de k observées consiste à admettre que la raie Rayleigh est plus intense que ne l'indique la théorie, ce qui, par une voie entièrement différente, nous conduit à la même conclusion que précédemment.

(¹) Rousset a expliqué ([2], p. 89) cet écart par la largeur inégale des composantes i et I de la raie Rayleigh.

60. Conclusions sur la diffusion dans les liquides. — Les données expérimentales les plus sûres actuellement utilisables conduisent donc aux conclusions suivantes :

1° La théorie acceptée de la diffusion Rayleigh donne des valeurs absolues trop faibles du facteur de diffusion lorsque la composante centrale du triplet Rayleigh n'est pas nulle;

2° L'erreur est indépendante de la longueur d'onde pour les molécules non polaires ; sous réserve de la remarque faite au § 58, elle pourrait croître légèrement avec la longueur d'onde pour les molécules polaires ;

3° L'erreur paraît provenir surtout d'une sous-estimation de l'intensité de la raie Rayleigh, plutôt que d'une erreur sur l'intensité du spectre Cabannes-Daure.

Les données expérimentales nous amènent donc à envisager deux hypothèses :

a) ou bien les trois composantes du triplet Rayleigh sont plus intenses que ne l'indique la théorie, dans un rapport croissant avec $\frac{\beta - \chi}{\beta}$ et voisin de 10 o/o pour l'éther et 15 o/o pour le benzène,

b) ou bien seule la composante centrale du triplet est plus intense que ne le prévoit la théorie.

Il est intéressant de comparer les corrections suggérées par les deux voies d'accès indépendantes, envisagées au paragraphe précédent, dans chacune de ces deux hypothèses.

Dans la première, on trouve aisément que le facteur f par lequel doit être multipliée l'intensité totale du triplet est donnée par les équations suivantes :

pour le *benzène*, par la méthode *a*) :

$$0{,}488\, f + 0{,}512 = 1{,}145 \qquad \text{d'où} \qquad f \leqslant 1{,}30 \text{ (}^1\text{)}$$

par la méthode *b*) :

$$0{,}512 = 0{,}425\, f, \qquad \text{d'où} \qquad f \geqslant 1{,}20 \text{ (}^2\text{)}$$

pour l'*éther*, par la méthode *a*) :

$$0{,}955\, f + 0{,}045 = 1{,}105 \qquad \text{d'où} \qquad f \leqslant 1{,}11$$

Dans la seconde hypothèse, le facteur f'' par lequel devrait être multipliée l'intensité de la composante centrale du triplet, en supposant que toute l'erreur de la théorie porte uniquement sur elle, est donné de même, par les équations suivantes :

(1) Le signe $\leq$ rappelle que l'écart (O — C)/C observé de 14,5 o/o doit être diminué de 1 à 2 o/o pour tenir compte des raies Raman.

(2) Le signe $\geq$ rappelle que la valeur de ρ_0 observée est probablement trop faible.

pour le *benzène*, par la méthode *a*) :

$$0{,}488\,(0{,}31\,f' + 0{,}69) + 0{,}512 = 1{,}145 \qquad \text{d'où} \qquad f' \leqslant 1{,}97$$

par la méthode *b*) :

$$0{,}425\,(0{,}31\,f' + 0{,}69) = 0{,}512 \qquad \text{d'où} \qquad f' \geqslant 1{,}65$$

pour l'*éther*, par la méthode *a*) :

$$0{,}955\,(0{,}25\,f' + 0{,}75) + 0{,}045 = 1{,}105 \qquad \text{d'où} \qquad f' \leqslant 1{,}44$$

Ainsi l'intensité théorique totale du triplet Rayleigh devrait êtr augmentée de 25 o/o environ pour le benzène, de 10 o/o environ pou l'éther ; cela découle directement des résultats expérimentaux.

Si l'on suppose de plus que la correction porte entièrement sur l seule composante centrale, ce qui n'est cette fois qu'une hypothès suggérée, mais non établie par les données précédentes, il faudrai que celle-ci soit augmentée de 80 o/o environ pour le benzène et d 40 o/o environ pour l'éther.

A priori une pareille correction nous a semblé peu probable, ca elle impliquerait pour les intensités relatives des trois composante du triplet Rayleigh, pour le *benzène*, les rapports :

$$0{,}5 : 0{,}80 : 0{,}5$$

au lieu des rapports théoriques :

$$0{,}5 : 0{,}44 : 0{,}5$$

et, pour le *toluène*, l'expérience avait déjà donné ([2], p. 77) :

$$0{,}5 : \underset{\pm\ 05}{0{,}40} : 0{,}5$$

en assez bon accord avec les rapports théoriques :

$$0{,}5 : 0{,}364 : 0{,}5$$

De même pour l'*éther*, les rapports correspondants seraient :

$$0{,}5 : 0{,}45 : 0{,}5$$

au lieu des rapports théoriques :

$$0{,}5 : 0{,}33 : 0{,}5$$

Mais après achèvement de mon travail j'ai eu connaissance d'un étude de C. S. Venkateswaran (¹) dans laquelle cet auteur donne, entr

(¹) *Symposium of Papers on fluorescence*, ..., 1942, p. 322, obligeam ment communiqué par M. J.-P. Mathieu.

tres, les intensités relatives observées des composantes centrales s triplets pour nos deux liquides.

Ses résultats sont réunis dans le tableau suivant, où l'on a rappelé s données et prévisions ci-dessus.

Intensités relatives prévues et observées
de la composante centrale du triplet Rayleigh (1).

Liquide	Venkateswaran		Vaucouleurs	
	calculé (25°)	observé	calculé (20°)	prévu
Ether.	0,34	0,45	0,33	0,45
Benzène.	0,44 (R)	0,97	0,44	0,80

(R) donne 0,32 dans sa table III, mais les valeurs de $\beta = \beta_t$ et $\chi = \beta_\Phi$ de son tableau II conduisent bien à 0,44.

(1) Composantes Brillouin = 0,5 + 0,5.

Il apparaît que notre seconde hypothèse, à savoir que l'erreur de la léorie porte en totalité sur la composante centrale du triplet, se ouve vérifiée avec une précision inattendue.

Il faut d'ailleurs noter :

1° que, comme Venkateswaran l'indique lui-même, par suite de la mière parasite, les intensités observées sont probablement un peu op fortes ; et

2° que les intensités observées sont définies par les déviations naxima des enregistrements et non par intégration des profils, ce ui, par suite de la plus grande largeur des composantes latérales, onduit encore à surestimer l'intensité de la composante centrale.

Dans ces conditions il semble permis de conclure que notre seconde ypothèse est dès à présent vérifiée quantitativement, dans la limite e précision des mesures, et que par conséquent l'effort d'amélioraion de la théorie devra bien porter essentiellement sur une meilleure nalyse des phénomènes donnant naissance à la composante centrale u triplet Rayleigh.

A ce point de vue il convient de signaler une étude de Mueller [35], ur les propriétés optiques des liquides non polaires, qui vaudrait ans doute d'être développée et précisée en vue d'une comparaison étaillée avec l'expérience.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats essentiels du présent travail, qui apportent les réponses aux questions posées par M. Cabannes en 1928, sont les suivants :

1° Les nouvelles mesures absolues des facteurs de diffusion de l'argon et de l'air, interprétées par la formule de Rayleigh-Cabannes, fournissent une valeur du nombre d'Avogadro en très bon accord avec la valeur admise.

2° Les mesures antérieures sur l'absorption atmosphérique interprétées par cette formule, avec la nouvelle valeur du facteur de dépolarisation de l'air, conduisent au même résultat.

On en conclut que la formule de Rayleigh-Cabannes représente très exactement (au moins à 1 o/o près) la diffusion par les gaz, isotropes ou anisotropes, voisins de l'état parfait et que son application à l'étude de l'absorption atmosphérique paraît définitivement justifiée.

3° Les nouvelles mesures absolues du facteur de diffusion du chlorure d'éthyle (vapeur), interprétées par la formule de Rayleigh-Cabannes généralisée, conduisent aussi à une valeur convenable du nombre d'Avogadro.

On en conclut que la formule de Rayleigh-Cabannes généralisée représente également bien (au moins à 2 o/o près) la diffusion par les gaz éloignés de l'état parfait et, en particulier, qu'il n'y a pas lieu de faire intervenir dans la formule de diffusion un coefficient de compressibilité différent du coefficient macroscopique.

4° Les nouvelles mesures des facteurs de dépolarisation de l'éther et du benzène, au moins dix fois plus précises que les mesures antérieures, mettent nettement en évidence, pour la première fois, la variation spectrale de l'anisotropie optique moléculaire en diffusion.

Pour le benzène, en particulier, la dispersion observée, corrigée de l'influence calculée des raies Raman, est en parfait accord avec celle que permettait de prévoir la formule de Havelock, d'après la relation théorique de Gans entre le facteur de dépolarisation et la constante de Kerr.

5° Les nouvelles mesures des facteurs de diffusion de l'éther et du benzène, confirmées et complétées par une nouvelle discussion des meilleures mesures antérieures, établissent formellement que la théorie acceptée, représentée par la formule de King-Rocard, ne représente pas exactement en valeur absolue la diffusion dans les liquides, même en tenant compte de l'influence du champ intermoléculaire.

Toutefois, la variation spectrale du facteur de diffusion, en valeur relative, est bien représentée par l'expression théorique dans la limite

de précision des mesures (1 o/o à 3 o/o) et, d'autre part, les mesures relatives antérieures sur l'eau, interprétées à l'aide des nouvelles mesures absolues, conduisent à un facteur de diffusion en bon accord (à 2 o/o) avec la valeur théorique.

On en déduit que la correction à apporter à la formule théorique porte sur un terme « neutre » et que son importance croît avec l'intensité relative $(C_p - C_v)/C_p = (\beta - \chi)/\beta$ de la composante centrale du triplet Rayleigh ; nulle pour l'eau ($C_p = C_v$), elle atteint + 10 o/o environ pour l'éther $\left(\frac{\beta - \chi}{\beta} = 25 \text{ o/o}\right)$ et + 15 o/o environ pour le benzène $\left(\frac{\beta - \chi}{\beta} = 31 \text{ o/o}\right)$.

La discussion de données expérimentales diverses donne à penser que l'erreur de la théorie porte plutôt sur la fraction de la diffusion correspondant à la raie Rayleigh que sur celle correspondant au spectre Cabannes-Daure ; plus précisément elle suggère que l'intensité théorique de la composante centrale du triplet Rayleigh doit être augmentée de 40 o/o (éther) à 80 o/o (benzène). Des mesures interférentielles directes des intensités relatives des trois composantes du triplet confirment pleinement ces déductions.

On en conclut qu'une sérieuse révision de la théorie de la diffusion dans les liquides est nécessaire.

Enfin des mesures correctes des intensités relatives des raies Raman de vibration par rapport à la raie Rayleigh pour l'éther et le benzène seront nécessaires afin de tirer complètement parti de la précision des mesures actuelles pour le contrôle des formules théoriques futures.

(Mémoire achevé le 22 avril 1949.)

RÉFÉRENCES ET BIBLIOGRAPHIE

1. J. Cabannes. — *La diffusion moléculaire de la lumière.* Conf.-Rapp., Paris, 1929 [1], vol. **16**.
2. A. Rousset. — *Diffusion de la lumière par les molécules rigides.* Conf.-Rapp., Paris, 1947, [2], vol. **3**.
3. A. F. Turner. — *Physik. Berichte,* 1935, **16**, 1860.
4. M. Peyrot. — *Ann. de Phys.,* 1938 [11], **9**, 335.
5. K. Sunanda Bai. — *Symposium on fluorescence, light scattering and the Raman Effect.* Bangalore, 1942, 338.
6. J. Duclaux. — *J. de Phys.,* 1935 [7], **6**, 323, 401 ; 1939 [7], **10**, 367 ; 1940 [8], **1**, 41 ; 1946 [8], **7**, 217.
7. J. Dufay. — *J. de Phys.,* 1940 [8], **1**, 251.
8. G. de Vaucouleurs. — *Sc. et Ind. phot.,* 1943 [2], **14**, 149 et 193 ; 1946 [2], **17**, 257.

9. G. de Vaucouleurs. — *Rev. Opt.*, 1948, **27**, 451 ; *Contrib. Inst. Astroph. Paris*, sér. A, nº 24.
10. G. A. Boutry. — *Publ. Sc. Techn. Min. Air*, nº 38, 1934 ; *Réun. Inst. Opt.*, 1933, 26.
11. L. Capdecomme. — *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **200**, 115.
12. W. E. Deming et R. T. Birge. — *Rev. Mod. Phys.*, 1934, **6**, 119.
13. J. Dufay. — *J. de Phys.*, 1930 [7], **1**, 1930, 123 s.
14. F. Benford, G. P. Lloyd et S. Schwarz. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1948, **38**, 445.
15. W. Uyterhœven. — *Elektrische Gasentladungslampen*. Berlin, 1938, 297.
16. Ch. Sannie, L. Amy et V. Poremsky. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, [5], **3**, 2018.
17. A. Brill. — *Zeits. f. Astroph.*, 1938, **15**, 137.
18. H. Volkmann. — *Ann. der Phys.*, 1935 [5], **24**, 457.
19. *Tables Annuelles de Constantes*, 1937 [11-12], **15**, 26.
20. *Tables Annuelles de Constantes*, 1937 [11-12], **16**, 28-35.
21. R. Gans. — *Zeits. f. Phys.*, 1923, **17**, 353.
22. *Recueil de Constantes* (Soc. Fr. Phys.), tableau 82*a*.
23. U. Stille. — *Zeits. f. Phys.*, 1943, **121**, 148.
24. Y. Doucet et J. Doucet. — *J. de Phys.*, 1943 [8], **4**, 204.
25. Tien Kiu. — *J. de Phys.*, 1938 [7], **10**, 297 ; 1940 [8], **1**, 251.
26. A. Vassy et E. Vassy. — *J. de Phys.*, 1939 [7], **10**, 411.
27. K. R. Ramanathan. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1922, **102**, 151.
28. S. Ramachandra Rao. — *Ind. Jl. of Phys.*, 1927, **2**, 61.
29. Y. Rocard. — *Ann. de Phys.*, 1928, **10**, 116 et 181.
30. L. Lorentz. — *Ann. der Phys.*, 1880, **11**, 95.
31. W. C. Röntgen. — *Ann. der Phys. und Chem.*, 1891, **44**, 1.
32. C. V. Raman et K. S. Venkataraman. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, **171**, 137.
33. J. P. Mathieu et G. Lelong. — *C. R. Ac. Sc.*, 1943, **216**, 800.
34. A. Rousset. — *Ann. de Phys.*, 1936, **8**, 5.
35. H. Mueller. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 547.

Note ajoutée à la correction des épreuves :

A la suite de notre travail Y. Rocard a proposé une nouvelle équation d'état pour les liquides, qui permet de rendre compte de l'excès d'intensité de la composante centrale du triplet Rayleigh ; voir *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 1137.

MESURE PRÉCISE DE L'ÉNERGIE DES PARTICULES LOURDES CHARGÉES DE FAIBLE PARCOURS PAR IMPRÉGNATION D'ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES

Par Henriette FARAGGI

SOMMAIRE. — 1) On montre que l'imprégnation d'émulsions nucléaires d'un élément donné est une méthode de choix pour la détermination précise des parcours moyens des particules chargées ; en particulier cette technique permet la mesure des énergies des particules de faible parcours avec une précision supérieure à celle des méthodes utilisées jusqu'à présent.

2) On établit par ce procédé l'énergie des rayons α du Thorium, et l'énergie de fission du Thorium sous l'action des neutrons rapides. On montre que dans 1 o/o des cas environ, la fission comporte l'émission d'une troisième particule légère de faible énergie.

3) On montre qu'il est possible, par un effacement partiel de l'image latente des trajectoires des particules de transmutation, de mesurer avec précision les parcours moyens de la particule émise et du noyau de recul. On étudie par ce procédé les trois réactions :

$$B^{10}(n, \alpha)Li^7 \qquad Li^6(n, \alpha)H^3 \qquad N^{14}(n, p)C^{14}$$

4) A l'aide des résultats ainsi obtenus on établit avec précision les relations Parcours-Energie valables dans les émulsions nucleaires pour les particules α et les protons d'énergie inférieurs à 4 MeV, ainsi que les valeurs expérimentales du pouvoir de ralentissement des émulsions dans ce domaine d'énergie.

5) Il est alors possible de montrer qu'il n'y a pas de raisons très valables de mettre en doute la validité des relations Parcours-Energie relatives à l'air établies par Livingstone et Holloway.

INTRODUCTION

Une des premières manifestations de la radioactivité naturelle a été la propriété de noircir les plaques photographiques en l'absence de lumière. Toutefois l'image photographique due aux rayonnements corpusculaires émis par les radioéléments n'a pas les mêmes caractères que ceux de l'image donnée par les rayons lumineux. De nombreux auteurs, parmi lesquels on peut citer principalement Becquerel, Pierre et Marie Curie, Reinganum, Michl, Blau, Jdanov, Wilkins et St-Helens (1), ont étudié l'action des particules chargées sur les émulsions photographiques. Nous commencerons par dégager les caractères principaux de cette action.

Lorsqu'un rayon lumineux tombe sur une émulsion photographique, les photons qu'il contient sont absorbés dans les grains de bromure d'argent, et les rendent développables, en leur cédant leur énergie. Il faut en général que plusieurs photons soient absorbés dans un grain pour que celui-ci puisse être développé. Au contraire, les particules lourdes chargées émises par les corps radioactifs possèdent en général une énergie suffisante pour effectuer dans l'émulsion un certain parcours ; elles rendent développables un certain nombre de grains de bromure d'argent situés sur leur trajet, jusqu'à épuisement de leur énergie cinétique, et perte de leur charge. Il s'ensuit que, si l'on examine au microscope une émulsion exposée à la lumière, après l'avoir développée et fixée, on observe un fouillis de grains isolés répartis au hasard ; au contraire, dans le cas d'une émulsion ayant été exposée à un rayonnement corpusculaire, on observe des alignements de grains, plus ou moins espacés mais que l'œil relie facilement les uns aux autres pour reconstituer le chemin suivi par les particules qui les ont traversés. Si les grains sont suffisamment serrés, ils finissent par former une ligne continue qui matérialisera le trajet suivi par la particule dans l'émulsion. En tout état de cause, *il est possible, en examinant au microscope une émulsion photographique, de voir individuellement les trajectoires des particules qui l'ont traversée.*

Ce caractère établit une analogie entre les émulsions photographiques et les chambres de Wilson, sensibles, elles aussi, aux trajectoires individuelles des particules. Le milieu photographique a l'avantage d'être d'un maniement très simple, d'un encombrement réduit et de fonctionner d'une manière continue. Mais pour que ces qualités puissent être utilisables, il est nécessaire que le long de chaque trace, les grains développés soient assez serrés pour qu'on puisse identifier chaque parcours avec une précision suffisante.

Les émulsions photographiques ordinaires ont des grains trop

espacés pour permettre des mesures quantitatives. Il était donc nécessaire d'améliorer beaucoup la fabrication des émulsions pour qu'elles puissent être utilisées en physique nucléaire. En raison du petit nombre des utilisateurs, et du manque d'enthousiasme des fabricants, ceci a demandé un grand nombre d'années.

En 1911, Reinganum (2) constate l'existence de trajectoires individuelles de rayons α dans les émulsions ordinaires. En 1925, Blau (3) met en évidence, dans certaines émulsions, des traces individuelles de protons. De 1930 à 1940, grâce aux travaux de Jdanov, quelques émulsions spéciales pour rayons α commencent à apparaître, mais ce n'est qu'en 1944-1945 que, sous l'impulsion énergique des professeurs C. F. Powell et G. P. S. Occhialini et grâce à leur collaboration étroite avec les laboratoires de recherches de la maison Ilfort Ltd. que toute une série d'émulsions spéciales pour recherches nucléaires ont été créées, mettant à la disposition des chercheurs un nouvel instrument extrêmement précieux d'étude de la matière. Peu après la maison Eastmann Kodak a mis au point également une série d'émulsions spéciales. Mme I. Joliot-Curie a essayé d'intéresser les firmes françaises à la fabrication de ces émulsions nouvelles. Ce fut malheureusement sans succès, ce qui nous a amenée à utiliser au cours de ce travail des plaques Ilford anglaises et des plaques Kodak anglaises et américaines.

Les caractères essentiels de ces plaques sont les suivants :

a) elles contiennent une très forte proportion de bromure d'argent (80 o/o) sous forme de grains très fins (de 0,15 à 0,2 μ de diamètre) et très serrés, ce qui permet une bonne définition des trajectoires, et des mesures précises de leur longueur ;

b) les couches sensibles ont une grande épaisseur allant couramment de 50 à 100 et 200 μ et pouvant aller jusqu'à 600 et 800 μ, ce qui permet aux particules de rester dans l'émulsion jusqu'à la fin de leur parcours. On peut ainsi étudier l'intégralité des trajectoires.

Objet de cette étude. — Au cours de ce travail, à la demande de Mme I. Joliot-Curie, j'ai cherché à voir quelles étaient les possibilités offertes par les émulsions spéciales pour physique nucléaire, dans les différents domaines et quelles en étaient les meilleures conditions d'utilisation.

Les premières plaques dont nous avons pu disposer étaient des Ilford Half-Tone type R2 dont le pourcentage en argent n'était pas encore très élevé : les grains, nettement alignés sur chaque trace, restaient relativement espacés (fig. 1 (*a*)). Très rapidement nous avons pu utiliser des plaques « Half-Tone Concentrated » puis des plaques « Nuclear Research » dans lesquelles les grains sont pratiquement jointifs le long de la trajectoire (fig. 1 (*b*)).

En collaboration avec MM. Tsien-San-Tsiang, Chastel et Vigne-

ron (4), nous avons procédé à l'étalonnage de ces plaques, en les irradiant par des rayons α d'énergies connues. Nous avons alors constaté que ces plaques étaient particulièrement intéressantes pour la mesure des énergies, car elles permettent une mesure précise du parcours moyen des particules. En particulier, pour l'étude des faibles parcours, correspondant soit à des énergies faibles, soit à des masses élevées de particules, elles offrent des avantages indiscutables sur les autres méthodes, grâce à la possibilité d'introduire l'élément étudié au sein même de l'émulsion (imprégnation).

C'est ainsi que nous avons pu mesurer le parcours moyen des rayons α du thorium Th^{232} avec une précision nettement supérieure à celle des résultats précédents.

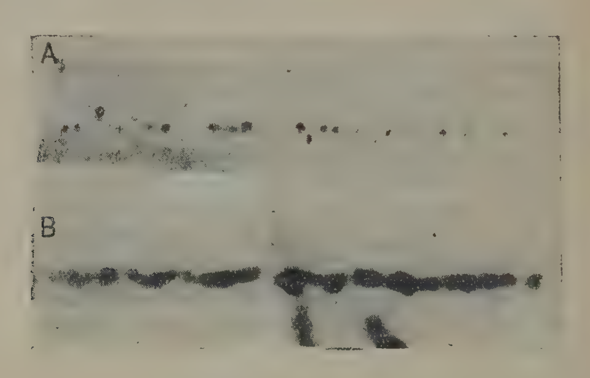


Fig. 1. — A, trace ancienne ; B, trace nouvelle.

Ensuite, en collaboration avec M. Tsien-San-Tsiang, nous avons étudié la fission du Th^{232} par les neutrons rapides, et mesuré l'énergie de fission.

La technique d'imprégnation demandant une mise au point des conditions favorables à l'introduction d'un élément donné dans l'émulsion, nous avons été amenée à étudier de plus près la constitution de l'image latente, due aux particules chargées dans l'émulsion photographique et à préciser les règles pratiques à suivre pour réussir une imprégnation.

Cette étude nous a conduite à imaginer un procédé, basé sur l'effacement partiel des images, qui permet d'étudier séparément le parcours moyen de la particule émise et du noyau de recul émis simultanément dans une transmutation.

Nous avons appliqué ces méthodes à l'étude de quelques transmutations provoquées par les neutrons thermiques sur des éléments imprégnant les émulsions.

L'étude de ces transmutations nous a permis d'établir les relations

entre le parcours et l'énergie, valables pour les particules d'énergie inférieure à 4 MeV et pour les protons d'énergie inférieure à 1 MeV, pour leur parcours dans les émulsions nucléaires. Nous avons pu également comparer ces relations aux relations équivalentes valables pour les parcours dans l'air : les résultats que nous avons obtenus permettent de confirmer la validité des relations relatives à l'air qui avait été mise en doute par certains auteurs. Enfin, nous avons pu établir expérimentalement le pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires dans le domaine des énergies faibles, et le comparer au pouvoir de ralentissement théorique.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES TRACES DE PARTICULES DANS LES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES

Deux notions fondamentales permettent de comprendre la formation des trajectoires dues aux particules chargées dans les émulsions et de saisir les relations possibles entre la longueur d'une trace et l'énergie cinétique de la particule.

1° Tout d'abord, un grain de bromure d'argent contenu dans une émulsion photographique peut être rendu développable, c'est-à-dire susceptible d'être réduit à l'état d'argent sous l'action du révélateur, s'il reçoit d'un phénomène ionisant quelconque une énergie supérieure au « seuil de développabilité » (5) (6). Pour atteindre ce seuil environ 40 photons d'énergie correspondant au spectre visible sont nécessaires (7); mais il suffit d'une fraction de l'énergie cinétique d'une particule chargée pour obtenir ce résultat.

2° En effet, et c'est là le deuxième point, une particule chargée douée d'énergie cinétique et traversant un milieu matériel quelconque lui cède de l'énergie.

La perte d'énergie par unité de longueur est donnée par la formule de Bethe-Bloch (8) :

$$-\frac{dE}{dR} = \frac{4\pi e^4 z^2}{mv^2} NB \quad (1)$$

où $\frac{dE}{dR}$ est la perte d'énergie par unité de longueur de la particule dans le milieu traversé,

e : la charge élémentaire,
m : la masse de l'électron,
z : le numéro atomique de la particule,
v : sa vitesse,
N : le nombre d'atomes par unité de volume du milieu traversé et B le nombre de ralentissement du milieu traversé pour la particule considérée.

Le nombre de ralentissement du milieu dépend à la fois de la nature de ce milieu, de la nature de la particule, et de l'énergie de cette dernière. Toutefois, pour une particule donnée, ce nombre varie lentement avec l'énergie de la particule et en première approximation on peut le considérer comme constant dans un intervalle d'énergie donnée.

Relations entre le parcours et l'énergie. — Le parcours de la particule dans le milieu matériel est donné par l'intégrale :

$$R = \int_0^{E} \frac{dE}{dE/dR}.$$

Il peut être calculé si le nombre de ralentissement B est bien connu. En fait, il est préférable de déterminer pour chaque milieu une relation expérimentale entre le parcours et l'énergie en mesurant le parcours de particules d'énergie connue. La formule (1) permet d'interpoler avec précision entre les points expérimentaux. Réciproquement, la relation entre le parcours d'une particule dans un milieu donné et son énergie étant établie, la mesure du parcours permettra de déterminer l'énergie.

En ce qui concerne les émulsions photographiques le ralentissement par la gélatine ne donne lieu à aucune conséquence visible. Le ralentissement dans le bromure d'argent se traduit par la développabilité d'un certain nombre de grains traversés.

On peut donc définir un « parcours » de la particule dans l'émulsion qui est la distance séparant les grains extrêmes rendus développables. La perte d'énergie par unité de longueur étant proportionnelle à $\frac{1}{v^2}$, on voit que les grains développés seront plus serrés vers l'extrémité de la trajectoire.

Si les grains sont assez denses et assez fins, ce qui est le cas des émulsions spéciales pour recherches nucléaires, l'erreur commise en assimilant le parcours réel à la distance entre le premier et le dernier grain (erreur égale au maximum au double de l'intervalle entre deux grains) est pratiquement négligeable devant les autres causes d'er-

eur. Les « parcours » ainsi définis permettent la détermination des nergies, après étalonnage préalable des émulsions, avec une précion égale à celle des autres méthodes, et même, dans le domaine des nergies correspondant à de faibles parcours, une précision supérieure aux méthodes utilisées jusqu'à présent. Voyons quelles sont es erreurs possibles dans ces mesures de parcours.

CHAPITRE II

PRÉCISION POSSIBLE SUR LA MESURE DES PARCOURS

Choix du procédé d'irradiation. — Parmi les erreurs que l'on peut ommettre sur la longueur des trajectoires, et par suite sur l'énergie inétique des particules, certaines sont liées au dispositif utilisé pour recueillir ces particules dans l'émulsion, et peuvent être évitées. Nous allons donc déterminer le procédé d'irradiation le plus favorable à des mesures précises de parcours.

On peut ramener les différents modes d'irradiation à trois types principaux :

1) *Méthode de contact* (autoradiographie). — La source radioactive est une surface plane, maintenue en contact étroit avec l'émulsion (fig. 2). Les particules émises en avant de la source pénètrent dans l'émulsion qui donne ainsi l'image en position et en intensité des radioéléments contenus dans la source. Très fructueuse pour la localisation et la détection des rayonnements (9), cette méthode se prête mal à la détermination précise des parcours pour les raisons suivantes :

Tout d'abord, la source, extérieure à l'émulsion, a une épaisseur finie ; les rayons issus des couches les plus profondes ont subi, dans la source même, un ralentissement plus ou moins important avant de pénétrer dans l'émulsion ; dans le cas des particules de faible parcours, correspondant soit à des noyaux légers de faible énergie (particules α, protons), soit à des noyaux lourds (fragments de fissions), cette absorption des rayonnements dans la source devient prépondérante et empêche la mesure réelle et précise des parcours (12).

De plus, la majeure partie des particules pénètre obliquement dans l'émulsion. Or, les émulsions nucléaires, en raison de leur forte teneur en bromure d'argent, subissent au cours du fixage une diminution d'épaisseur de l'ordre de 50 o/o. Les traces obliques subissent de ce fait une diminution apparente de longueur. Les traces parallèles au plan de l'émulsion et du support de verre, dites traces

« horizontales », ne sont pas altérées. La mesure des longueurs des traces obliques, nécessitant la connaissance du facteur de contraction (11) sera moins précise que celle des traces horizontales.

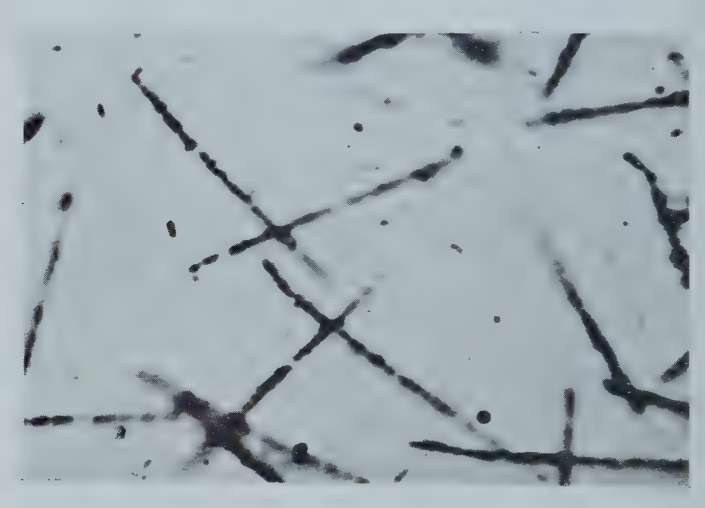


Fig. 2. — Impression par contact. Aspect des trajectoires.

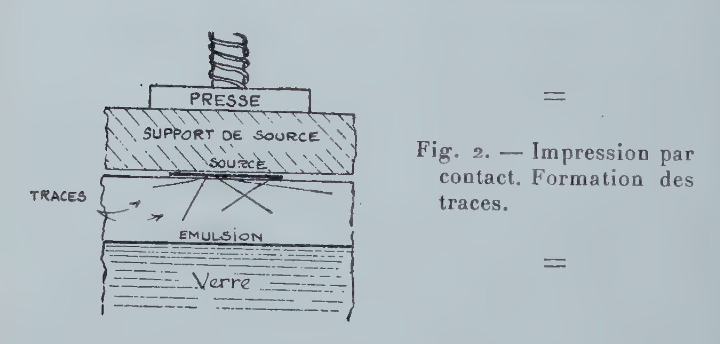


Fig. 2. — Impression par contact. Formation des traces.

L'autoradiographie, fournissant principalement des traces obliques, ayant subi une absorption plus ou moins grande dans la source, ne se prête donc pas à des mesures précises de parcours.

2) *Impression par faisceau canalisé.* — La source radioactive émet un rayonnement canalisé par un diaphragme et reçu dans l'émulsion sous un angle connu, l'ensemble étant maintenu dans le vide (fig. 3). Il est alors possible en disposant l'émulsion parallèlement à la direction du rayonnement d'obtenir des traces « horizontales ».

Mais on n'évite pas la perte d'énergie des particules dans la source

même, et quoique très commode pour la mesure des énergies moyennes ou grandes (10), cette méthode ne permet pas la mesure précise des énergies faibles.



Fig. 3. — Impression par faisceau canalisé. Aspect des trajectoires.

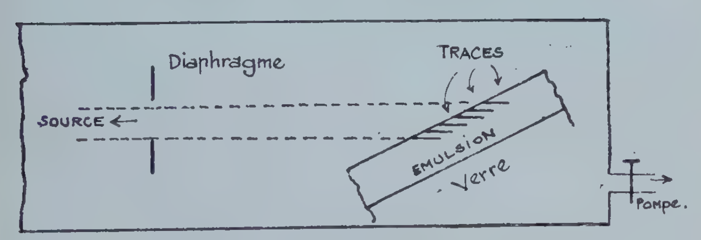


Fig. 3. — Impression par faisceau canalisé. Formation des traces.

3) *Impression par imprégnation.* — Il est souvent possible de faire pénétrer dans l'émulsion photographique une substance étrangère, sans en altérer pour autant les propriétés. En immergeant la plaque dans une solution d'un élément donné, la gélatine gonfle, et s'imprègne d'une manière homogène de cet élément. Après séchage, la substance reste contenue et uniformément répartie au sein de l'élément. Si elle émet alors des particules chargées, soit spontanément, soit à la suite d'une transmutation provoquée, ces particules perdront la totalité de leur énergie cinétique au sein de l'émulsion, sans subir aucun ralentissement préalable (fig. 4). Le parcours mesuré sera alors le parcours réel total de la particule. En outre, les

trajectoires ayant dans la masse de l'émulsion toutes les orientations possibles, il est facile de sélectionner pour les mesures les traces horizontales. On peut alors mesurer avec précision les parcours les plus faibles.



Fig. 4. — Impression par imprégnation. Aspect des trajectoires.

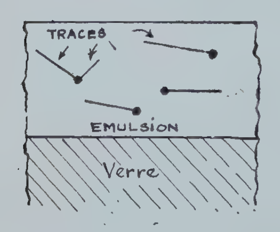


Fig. 4. — Impression par imprégnation. Formation des traces.

La seule cause d'erreur supplémentaire de cette méthode est la variation possible du pouvoir de ralentissement de l'émulsion imprégnée par rapport à l'émulsion normale. Mais, outre que cette variation est généralement faible, on peut la mesurer facilement en étalonnant l'émulsion imprégnée à l'aide de rayonnements d'énergie connue.

Voyons maintenant quelle est la précision possible sur la mesure d'un parcours.

Précision des résultats. — La mesure des parcours dans les émulsions nucléaires de particules chargées ayant une énergie donnée se ramène à des mesures de longueur. On sait que des particules de même énergie cinétique initiale ont dans la matière des parcours légèrement différents qui obéissent à la loi de répartition statistique de Gauss :

$$y = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{\alpha^2}}$$

où y est le nombre de trajectoires de longueur x,
e la base des logarithmes népériens,
x_0 le parcours le plus probable ou « parcours moyen » de la particule dans le milieu considéré
et α le module de la loi de probabilité, qui caractérise la fluctuation des parcours.

Le coefficient de fluctuation :

$$\rho = \frac{\alpha}{x_0}$$

peut être calculé théoriquement (13).

Les erreurs de mesure sur chaque parcours introduisent des fluctuations supplémentaires dans les mesures de longueurs. Parmi les erreurs de mesure, certaines ont également une répartition gaussienne, et ont pour résultat d'augmenter le coefficient de fluctuation sans altérer la valeur du parcours moyen. Ce sont :

1° l'erreur commise sur chaque *mesure de longueur* proprement dite : elle est de l'ordre de 0,2 μ par trajectoire mesurée, et peut être facilement rendue peu importante en multipliant le nombre des mesures ;

2° l'erreur due aux variations possibles du *pouvoir de ralentissement :* en effet, l'émulsion comporte deux éléments de pouvoir de ralentissement très différents, la gélatine, et le bromure d'argent. De petites différences dans la composition de l'émulsion, pouvant intervenir d'un endroit à un autre, se traduisant par de petites variations du pouvoir de ralentissement. Ces fluctuations sont gaussiennes, et peuvent être rendues peu importantes en variant les endroits de l'émulsion où sont effectuées les mesures.

Les erreurs systématiques, pouvant affecter directement la valeur du parcours moyen sont les suivantes :

1° le *manque possible d'un grain* à l'origine ou à l'extrémité de la trajectoire. Dans les émulsions nucléaires à grain fin et forte teneur en argent, cette erreur est complètement négligeable ;

2° l'erreur due à l'emploi d'une *source extérieure :* nous avons vu que si la source radioactive est extérieure à l'émulsion certaines particules ont subi un ralentissement plus ou moins grand avant de

pénétrer dans l'émulsion : les longueurs des parcours mesurés montrent alors un excès de valeurs trop faibles, et la courbe de répartition cesse d'être gaussienne. On ne peut plus alors définir avec précision le « parcours moyen » de la particule, et l'on est obligé de caractériser l'énergie de la particule à l'aide de la notion de « parcours extrapolé ». Or les mesures de parcours extrapolés, qui dépendent largement de la méthode expérimentale utilisée sont toujours moins précises que les mesures de parcours moyens (23).

La méthode d'imprégnation, qui permet d'éviter l'emploi d'une source extérieure permet la mesure des parcours moyens des particules chargées avec une bonne précision, même dans le cas de parcours très faibles.

Précision possible. Pouvoir séparateur. — En utilisant l'imprégnation, les seules causes de fluctuation des mesures, en dehors des fluctuations théoriques sont l'erreur de mesure de longueur, et les fluctuations du pouvoir de ralentissement. Il n'est pas difficile, en multipliant le nombre des mesures d'obtenir sur la mesure d'un parcours moyen une précision inférieure à 1 o/o.

On peut obtenir la même précision sur la mesure des énergies si l'on peut étalonner l'émulsion même que l'on utilise, sans être obligé de passer par l'intermédiaire de la mesure du grandissement linéaire du microscope utilisé. En effet, les mesures de longueur des trajectoires se font à l'aide de microscopes donnant un grandissement linéaire de l'ordre de 1 000 à 1 500 diamètres. A cette échelle, les traits des micromètres objectifs utilisés pour la mesure des grossissements sont très mal définis et l'erreur sur la mesure du grandissement peut être égale, sinon supérieure, à l'erreur due à la dispersion des mesures.

L'utilisation d'un étalonnage non effectué par l'observateur lui-même peut en outre faire intervenir des erreurs systématiques, dues à des différences dans les équations personnelles des observateurs, dans la composition d'émulsions de coulées différentes etc...

L'erreur totale sur la mesure des parcours ne peut, en tout état de cause, dépasser 2 o/o. L'erreur correspondante sur l'énergie dépasse rarement, dans les conditions les plus défavorables, 4 à 5 o/o. Il n'est pas diffificile, moyennant les précautions indiquées, d'atteindre une précision de l'ordre de 1 o/o.

Enfin, il est possible de définir un « pouvoir séparateur » de la méthode, qui est l'intervalle d'énergie de deux rayonnements donnant des statistiques de parcours nettement séparées. Pour les émulsions pour recherches nucléaires, non sensibles aux traces individuelles d'électron, ce pouvoir séparateur est de l'ordre de 300 keV.

Nous voyons donc que, particulièrement dans le domaine des faibles parcours, la technique d'imprégnation est la mieux adaptée à un

résultat précis. Mais pour être efficace, l'imprégnation doit être faite avec un certain nombre de précautions sur lesquelles nous allons apporter quelques précisions.

CHAPITRE III

LA TECHNIQUE D'IMPRÉGNATION. LES PROCÉDÉS DE DÉVELOPPEMENT

Principe de l'imprégnation. — Pour imprégner l'émulsion photographique d'une substance quelconque, il suffit en principe de tremper la plaque dans une solution de l'élément étudié, puis de la laisser sécher à l'abri de la lumière Si la substance est elle-même radioactive, elle émettra son rayonnement au sein même de l'émulsion, dès l'instant où elle y aura pénétré. Il suffira donc de conserver la plaque pendant le temps nécessaire à l'émission d'un nombre convenable de rayons α (environ 10 000/cm^2) puis de développer. Si la substance incluse n'est pas elle-même radioactive, on expose la plaque imprégnée à un rayonnement extérieur (neutrons, protons, deutons, rayons α) et on la développe immédiatement. On observe ainsi les transmutations provoquées par le rayonnement incident dans l'émulsion. Ceci permet soit d'étudier ces transmutations, elles-mêmes, soit de caractériser le rayonnement primaire par les transmutations qu'il produit.

Traces formées pendant l'imprégnation. — Lorsqu'on étudie un radioélément naturel, il faut veiller à ce que le temps pendant lequel la gélatine imprégnée est gonflée d'humidité soit court devant le temps de pose total. En effet, le pouvoir de ralentissement de l'émulsion humide est nettement plus faible que celui de l'émulsion sèche (11). Il s'ensuit que les traces formées pendant le temps où la plaque baigne dans l'émulsion radioactive, et pendant le séchage, seront nettement plus longues que les traces formées dans l'émulsion sèche ; leur longueur diminuera graduellement au cours du séchage.

Pour accélérer le séchage, on peut plonger la plaque humide dans l'alcool à 95° pendant 2 minutes, le séchage est alors très rapide (4). En tout état de cause, il est préférable de choisir une concentration telle que les traces formées pendant le stade humide soient en nombre négligeable par rapport aux traces « sèches ». Si l'activité du radioélément ne permet pas un temps de pose suffisamment long, on peut opérer en milieu constamment humide. Il faut alors faire une mesure spéciale du pouvoir de ralentissement de l'émulsion humide et tenir

compte du fait que les images latentes formées en milieu humide s'effacent assez rapidement (14).

Cet inconvénient n'existe pas avec les plaques imprégnées d'éléments non radioactifs que l'on soumet à l'action d'un rayonnement extérieur, car la plaque est sèche au moment de l'irradiation.

Influence des éléments introduits dans l'émulsion sur les propriétés photographiques. — Pour pouvoir utiliser la méthode d'imprégnation, il est nécessaire que le produit utilisé puisse être introduit dans l'émulsion d'une manière homogène, et qu'il n'en altère pas les qualités photographiques.

Pour qu'un élément puisse être introduit dans l'émulsion, il suffit qu'il soit soluble dans un liquide capable de déterminer le gonflement de la gélatine et d'y pénétrer : c'est le cas de l'eau, de l'alcool, de l'acétone... Il n'est généralement pas très difficile de trouver un solvant convenable de l'élément à étudier. La vitesse de diffusion du produit dans la gélatine obéit aux règles générales de la physico-chimie des gels et des phénomènes d'adsorption (15).

Une fois introduit dans l'émulsion, il faut que l'élément ne gêne pas, soit par sa nature, soit par son état chimique, le mécanisme de formation et de développement des images photographiques. Il arrive assez souvent que l'introduction d'un élément empêche la formation de l'image latente, ou au contraire la facilite. Cette action a été longtemps constatée d'une manière empirique par les utilisateurs qui signalaient l'action de « renforcement » ou de « désensibilisation » de tel ou tel composé, sans se préoccuper d'en chercher la cause.

C'est ainsi que les premières expériences d'imprégnation de plaques nucléaires ont été faites avec des solutions d'uranium ou de thorium. On s'aperçut alors très rapidement que la netteté des traces dépendait de la concentration du radioélément dans la solution et que les très fortes concentrations ne permettaient plus de développer les plaques.

D'autre part, l'image latente due aux particules, dans les émulsions nucléaires, subit un effacement progressif, assez rapide, au cours du temps qui sépare l'irradiation du développement. Ce phénomène de « fading » est très gênant dès que l'on a besoin de temps de pose dépassant plusieurs jours. Or, Powell, Occhialini ont remarqué que dans les plaques imprégnées de bore, le fading était fortement ralenti (16). Les physiciens, qui utilisent les plaques pour des études nucléaires, avaient naturellement l'attention attirée par la nature de l'élément introduit, beaucoup plus que par sa forme chimique et s'exprimaient le plus souvent en disant que l'uranium « désensibilise » les émulsions, le bore les « stabilise ».

Technique des expériences. Résultats. — Comme nous nous proposions d'étudier un certain nombre d'éléments par la technique

l'imprégnation, il était utile d'essayer de systématiser l'action photographique des différents éléments, et de dégager des règles générales pour imprégner à coup sûr une émulsion d'un élément quelconque.

Ceci nous a amenée à examiner de plus près l'influence sur les émulsions bromure d'argent-gélatine de la forme sous laquelle un même élément était introduit. Reprenant les idées que l'on a sur le mécanisme de formation de l'image latente, nous avons pu montrer qu'un élément agit, non par sa nature, mais essentiellement *par le pH de la solution d'imprégnation.*

Cette solution d'imprégnation peut empêcher la formation même des images, et agir ainsi sans que son action puisse être complètement rattrapée au développement par un révélateur approprié.

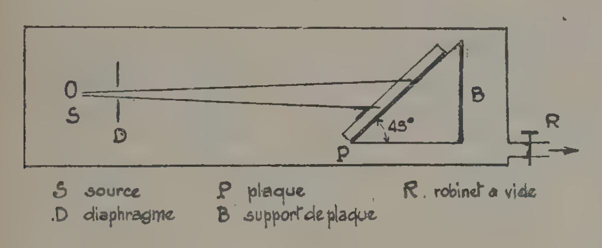


Fig. 5. — Irradiation des plaques.

Nos expériences ont été conduites de la manière suivante : nous avons étudié la sensibilité des plaques imprégnées par diverses solutions d'un même élement, à des concentrations variables. Pour les éléments radioactifs, on laissait s'écouler le temps nécessaire à la formation d'un nombre suffisant de traces, et on examinait ces traces. Pour les éléments non radioactifs, les plaques imprégnées étaient irradiées à l'aide d'un faisceau canalisé de rayons α tombant dans la plaque sous un angle de 45° (fig. 5). La source était constituée soit par du polonium, soit par le dépôt actif du thorium, donnant les deux rayonnements de ThC et de ThC'.

Les plaques (Ilford, Nuclear Research type C2, 100 μ) étaient plongées dans la solution d'imprégnation pendant 30 à 45 minutes, rincées et séchées rapidement. Après l'irradiation, elles étaient lavées longuement pour éliminer le produit introduit, puis développées. Les traces plongeant à 45° dans l'émulsion permettaient de juger l'homogénéité du développement dans la profondeur de l'émulsion.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau des corps étudiés.

Thorium. — *a*) Solution de nitrate de thorium :

Concentration	Netteté des traces
1 o/o	nettes
3 »	nettes
6 »	affaiblies
10 »	très affaiblies
20 »	pas de traces
30 »	pas de traces

b) Les solutions de chlorure de thorium ne donnent aucune trace à toutes les concentrations.

Green et Livesey (17) ont obtenu des résultats analogues avec les nitrates d'uranium, et constaté que les acétates d'uranium permettaient d'utiliser des solutions plus concentrées.

Plomb. — Solution d'acétate de plomb dans une solution à 10 o/o d'acide acétique.

Concentration	Traces
2 o/o	nettes
10 »	légèrement affaiblies
20 »	très affaiblies

Bismuth. — Solution de nitrate de bismuth dans une solution à 10 o/o d'acide nitrique.

Concentration	Traces
5 o/o	nettes
10 »	légèrement affaiblies

La très faible solubilité du nitrate de bismuth n'a pas permis d'étudier des concentrations plus élevées.

Fer. — La désensibilisation par les sels ferriques est bien connue et utilisée depuis longtemps par les photographes. Nous avons utilisé un composé organique, le sesquicitrate de fer.

Concentration	Traces
2 o/o	nettes
10 »	nettes
20 »	nettes

Magnésium. — Solution de nitrate de magnésium.

Concentration	Traces
2 o/o	nettes
20 »	nettes
50 »	nettes

Zinc. — Les solutions de chlorure de zinc sont sans action sur la netteté des traces.

Potassium et sodium. — Les chlorures sont sans action. Les carbonates renforcent les images.

Lithium. — Les plaques imprégnées de citrate de lithium se développent normalement.

Bore. — L'introduction n'altère pas la qualité des images. De plus, les images formées sont plus stables (15).

Discussion de ces résultats — L'ensemble de ces résultats semble bien montrer que la forme chimique sous laquelle l'élément est introduit soit beaucoup plus importante que la nature même de l'élément : les cas du fer et de l'uranium sont caractéristiques. Les sels d'éléments lourds sont fortement hydrolysés en solution aqueuse et l'acidité augmente avec la concentration. Les ions H^+ ainsi formés empêchent la formation des images. tandis que les combinaisons organiques des mêmes éléments, ou encore les solutions étendues (de *p*H plus elevés) sont sans action. De même, les sels de bases fortes, et les combinaisons alcalines dans lesquelles l'élément introduit joue le rôle d'anion, n'altèrent pas les images elles ont même quelquefois un effet de renforcement.

Nous avons donc conclu de cette étude que la forme la plus favorable sous laquelle un élément puisse être introduit est celle d'un composé organique, ou d'un électrolyte de *p*H neutre ou basique.

Piccioto (19) a montré que, dans certains cas, on peut rétablir l'intégralité des images, en modifiant convenablement les conditions de développement. Il définit le « *p*H de l'émulsion » comme le *p*H d'une solution aqueuse de volume déterminé dans lequel est dilué un volume également déterminé de l'émulsion, le rapport des volumes restant constant. Il montre alors que le *p*H de l'émulsion s'équilibre avec celui de la solution dans laquelle elle est plongée, jusqu'au *p*H 10 où l'effet tampon de la gélatine intervient. Le *p*H acquis par la plaque dans le bain d'imprégnation influence ensuite celui du révélateur. Or, les travaux d'Abribat et de Pouradier (20) ont montré que le *p*H du révélateur est un facteur essentiel de l'efficacité du développement et qu'un révélateur ne peut agir qu'entre des limites de *p*H bien déterminées, les valeurs de *p*H les plus élevées donnant l'efficacité maximum. Le *p*H des émulsions au bore est de l'ordre de 9, celui des solutions à 10 o/o d'acétate d'uranyle de 2, celui des émulsions ordi-

naires de 6, celui du révélateur habituel de 10. Les émulsions au bore seront donc surdéveloppées, et les émulsions à l'acétate d'uranyle sous-développées par rapport à l'émulsion normale non imprégnée.

On peut corriger ce défaut de développement dû à l'acidité des plaques, en donnant au révélateur un pH qui corrigerait celui de l'émulsion.

Pour les plaques de $pH > 1$ on peut utiliser un révélateur plus basique, ou rétablir le pH, après lavage de l'émulsion pour éliminer le sel, en la plongeant dans une solution à pH 7 ou 8. Mais pour les plaques de $pH < 1$ cette compensation n'est plus possible, car la présence des ions H^+ perturbe la formation et la stabilité de l'image latente.

En effet, nous avons vu que la formation de l'image latente, dans les grains de bromure d'argent, se fait par l'agglomération d'électrons libres et d'ions Ag^+ autour de certains défauts du réseau cristallin, les « centres de sensibilité ». D'après les récents travaux de Mitchell (5) ces défauts seraient formés principalement par des emplacements vacants d'anions (défauts de Schottky). Mitchell a montré également que ces défauts sont d'autant plus nombreux que le pH du milieu entourant les grains est plus élevé, facilitant la migration du brome dans le milieu extérieur. Les centres de sensibilité sont donc moins nombreux en milieu acide. De même, la transformation des centres de sensibilité en germe de développement sous l'action d'un rayonnement ionisant nécessite l'évacuation du brome dans la gélatine ; si cette évacuation ne se fait pas, une probabilité relativement grande de recombinaison des ions peut exister, et concurrencer la formation de l'image latente. En conséquence, l'image latente formée en présence d'ions H^+ sera moins importante, et certains grains qui auront été impressionnés resteront au-dessous du seuil de développabilité.

Enfin, les images formées en milieu acide sont moins stables que les images formées en milieu neutre, ou basique. En effet, dans une étude générale du phénomène de l'effacement de l'image latente, faite en collaboration avec Mlle Albouy (18), nous avons pu montrer que ce « fading » était dû à l'oxydation des germes de l'image latente par l'oxygène de l'air. Or, cette oxydation, qui produit des ions OH^- dans le milieu entourant les grains, est accélérée en milieu acide.

Les images formées en présence d'ions H^+ seront donc à la fois moins importantes et plus fortement oxydables, ce qui limite le temps de pose.

Les plaques imprégnées de sels acides ne pourront être développables que si le temps de pose est faible, ou encore si le pH est ramené à une valeur supérieure à 4 immédiatement après l'imprégnation.

Marche a suivre dans l'imprégnation des plaques. — En résumé, la marche à suivre pour introduire dans l'émulsion un élément donné est la suivante :

1) Dans la mesure du possible, faire entrer l'élément dans une combinaison soluble de pH compris entre 4 et 10.

2) Si l'élément est un radioélément naturel utiliser une concentration telle que les traces formées en phase humide soient en nombre négligeable par rapport à l'ensemble des traces.

3) Plonger l'émulsion dans un bain d'imprégnation pour un temps variable avec l'épaisseur de la couche sensible : 15 à 20 minutes pour 50 μ, 30 à 40 minutes pour 100 μ.

4) Avant le développement laver la plaque pendant 30 minutes à l'eau courante pour éliminer l'élément introduit.

5) Si la solution d'imprégnation est très acide, ce qui est quelquefois inévitable pour des composés peu solubles en milieu neutre, ramener le pH dans des limites plus favorables en plongeant l'émulsion dans une solution tamponnée de pH 7 ou 8.

6) Développer.

Les éléments complètement insolubles doivent être étudiés en utilisant une source extérieure à la plaque, en tenant compte des corrections adéquates.

Technique du développement.

Le développement des plaques spéciales pour recherches nucléaires demande un révélateur lent, donnant peu de voile chimique, et susceptible de pénétrer dans toute l'épaisseur de l'émulsion. Pour pouvoir tirer des renseignements quantitatifs précis de l'examen des traces développées il est nécessaire d'être assuré que tous les grains développables l'ont été réellement et que les grains ayant reçu la même quantité d'énergie ont reçu le même degré de développement. La vitesse de diffusion du révélateur n'étant pas très grande, le problème du développement homogène des couches épaisses demande des précautions particulières, difficulté qui n'existe pas pour les émulsions photographiques ordinaires.

RÉVÉLATEUR. — Le révélateur habituellement utilisé et qui se prête assez bien à tous les problèmes a la composition suivante :

ID 19	Génol	4 g.
	Sulfite de sodium anhydre	150 »
	Hydroquinone	16 »
	Carbonate de sodium anhydre . .	75 »
	Bromure de potassium	10 »
	Eau q. s. p. f.	2 000 cm^3

Ce révélateur doit être dilué pour l'emploi. Les concentrations de 10 à 30 o/o sont généralement utilisées suivant le type de l'émulsion et le degré de développement désiré.

Pour obtenir l'uniformité du développement dans l'épaisseur, il convient d'observer les précautions suivantes :

1) *Plaques d'épaisseur inférieure à 50* μ. — Faire gonfler la gélatine en plongeant l'émulsion dans l'eau pendant 15 minutes ; la pénétration des constituants du révélateur dans l'émulsion déjà gonflée sera beaucoup plus rapide.

2) *Plaques d'épaisseur comprise entre 50 et 100* μ. — Le gonflement préalable dans l'eau sera suivi d'un développement très lent : révélateur dilué de 5 à 10 o/o pendant 60 à 90 minutes à 18° C. On peut également utiliser le développement « température » mis au point par Dilworth, Occhialini et Payne (21).

3) *Plaques d'épaisseur supérieure à 100* μ. — Pour les épaisseurs supérieures à 100 μ, il est nécessaire d'utiliser le procédé « température » de Dilworth, Occhialini et Payne, qui permet seul d'obtenir un développement homogène dans toute la masse. Le principe est le suivant : on plonge la plaque dans un bain contenant le révélateur, maintenu à 5° C ; à cette température le révélateur pénètre dans toute la masse de l'émulsion, mais le développement ne peut pas se produire, en raison du froid. Lorsque la pénétration est achevée, on ramène la température à 18° C et le développement s'amorce dans toute la masse au même moment. Ce procédé permet de développer des émulsions dont l'épaisseur peut atteindre 600 μ, ce qui est particulièrement intéressant pour les études de rayonnement cosmique.

Au cours de cette étude nous avons utilisé des émulsions dont l'épaisseur ne dépassait pas 100 μ, que nous avons développées soit par dilution du révélateur, soit par le procédé température, suivant les nécessités de l'expérience.

Nous allons voir maintenant les différents problèmes étudiés par ces techniques, et les résultats obtenus.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

MESURE DE L'ÉNERGIE DES RAYONS α DU THORIUM

De tous les éléments radioactifs naturels connus jusqu'à ce jour, le thorium est, après le samarium, celui qui a la plus longue période. Par suite, les rayons α qu'il émet ont une énergie faible ~ 4 MeV et un parcours dans l'air de l'ordre de 2,5 cm. : c'est le type du rayonnement difficile à mesurer avec précision par les méthodes usuelles :

faible intensité, faible parcours. Les mesures faites jusqu'à présent ont porté essentiellement sur des sources épaisses, et ont donné comme résultat la valeur du parcours extrapolé, qui, comme nous l'avons vu, peut varier notablement avec les conditions expérimentales. C'est pourquoi les résultats obtenus jusqu'à ces dernières années étaient loin d'être concordants. Voici les nombres obtenus par différents auteurs pour les parcours extrapolés dans l'air à 15° sous la pression de 760 mm. (22) :

	Cm.
Henderson et Nickerson (chambre de Wilson)	2,59
Kurie et Knopff (chambre de Wilson).	2,87
Ludwig (compteurs)	2,60
Henderson, Muskat et Crawford (halos pléochroïques).	2,53
Schintelmeister (amplificateur proportionnel) . . .	2,73

Il semblerait donc que la méthode photographique fût particulièrement intéressante pour la mesure de ce parcours. Le temps de pose de l'émulsion imprégnée pouvait être aisément prolongé, pour obtenir un nombre suffisant de traces, et les traces émises au sein même de l'émulsion pouvaient être mesurées intégralement. On pouvait ainsi atteindre directement le parcours moyen, et déduire l'énergie des relations parcours-énergie de l'émulsion qu'on pouvait établir dans l'intervalle d'énergie considéré à l'aide des parcours de l'uranium et du polonium (23).

Préparation des plaques. — Un premier essai a été tenté avec des plaques imprégnées de nitrate de thorium ordinaire, contenant à la fois le thorium et ses dérivés à courte vie.

Une plaque Ilford « Half-Tone Concentrated » d'épaisseur 40 μ était plongée pendant une demi-heure dans une solution de nitrate de thorium à 7 g./litre, puis conservée à basse température.

Elle était développée 9 jours plus tard. Après lavage à l'eau pendant 30 minutes, elle était révélée pendant 40 minutes dans le révélateur ID 19, maintenu à 18° C. Après rinçage rapide, elle était plongée dans un bain d'arrêt (acide acétique à 2 o/o) pendant 10 minutes. Elle était ensuite fixée, après nouveau rinçage, dans un bain d'hyposulfite à 300 g./litre, jusqu'à clarification complète. Après lavage et séchage elle était prête à l'observation.

Les traces ainsi obtenues étaient nettes et également développées dans toute la masse ; le voile de fond était négligeable. Mais les traces dues aux dérivés de Th étaient en si grand nombre que les traces dues au thorium lui-même, trop rares, n'auraient pas permis une statistique suffisante.

Il était donc nécessaire d'avoir du thorium pur, privé de ses dérivés. Le laboratoire Curie nous a fourni du chlorure de thorium

privé de radiothorium par extraction périodique de mésothorium. Pour être dans des conditions favorables d'imprégnation, nous avons transformé ce chlorure en nitrate. Nous avons imprégné une plaque de cette solution, et l'avons développée dans des conditions identiques aux conditions précédentes. Cette fois, les traces dues au thorium Th_{90}^{232} étaient nettement prédominantes. Toutefois, environ 25 o/o des traces étaient encore attribuables aux dérivés qui s'étaient reformés depuis la dernière purification.

Nous avons donc procédé à une purification sommaire du nitrate de thorium, en le précipitant à l'état de peroxyde par l'eau oxygénée; les dérivés autres que les isotopes restaient dans la solution. Après filtration, le précipité était à nouveau dissous dans l'acide nitrique, évaporé à sec, et repris par l'eau.

Une nouvelle série de plaques imprégnées dans cette solution, et traitée de la même manière que les précédentes, ne contenait pratiquement plus que les traces du thorium lui-même. A peine 10 o/o étaient imputables aux dérivés.

Technique des mesures. Résultats. — Pour les mesures, les plaques étaient montées sur la platine d'un microscope de Zeiss, muni d'un objectif à immersion d'ouverture numérique 1,2 et d'un oculaire × 12. L'image obtenue était projetée sur un écran dépoli, dont on pouvait régler à volonté la distance au microscope.

Il suffisait alors de mesurer, avec un double décimètre, la longueur des traces projetées sur l'écran. Afin d'éviter les corrections de profondeur, on ne mesurait que les traces strictement au point sur toute leur longueur dans le plan de visée du microscope. Le grossissement total, mesuré à l'aide d'un micromètre objectif de Zeiss, était de l'ordre de 1 500 diamètres.

Les mesures ont porté d'une part sur les plaques contenant les traces du thorium obtenues comme il a été dit plus haut. Pour éviter les imprécisions pouvant résulter de petites variations dans la composition des émulsions, nous avons étalonné l'émulsion utilisée elle-même à l'aide des rayonnements de UI, UII et Po dont les énergies sont bien connues.

Toutes les imprégnations étaient conduites de la manière suivante : 1) une seule boîte de plaques, correspondant à la même coulée de l'émulsion, a été utilisée; 2) pour chaque série d'imprégnations, trois fragments voisins étaient découpés dans la même plaque, et imprégnés respectivement de thorium, d'uranium et de polonium; 3) les trois fragments étaient développés ensemble, dans des conditions identiques.

Les masses de Th, U et Po étant voisines, on peut admettre que les trois émulsions avaient le même pouvoir de ralentissement. Les éner-

gies des rayonnements α étant du même ordre de grandeur il est possible d'extrapoler les relations « parcours-énergie » obtenues pour UI, UII et Po dans le domaine d'énergie un peu plus faible correspondant au thorium.

Nous avons mesuré environ 1 000 trajectoires horizontales pour chacun des éléments considérés. Les courbes de répartition du

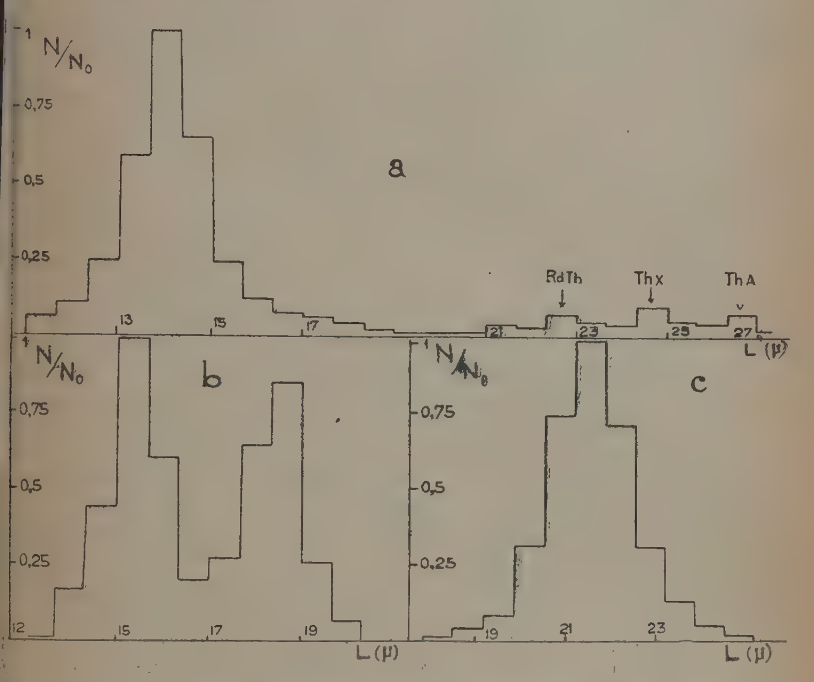


Fig. 6. — Répartition statistique des parcours du Thorium (*a*), de l'Uranium (*b*) et du Polonium (*c*).

nombre de traces de longueur comprises entre x et $x \pm \Delta x$ en fonction de x sont des courbes de Gauss, parfaitement symétriques. Elles sont représentées figure 6. La courbe relative au thorium (*a*) comporte quelques maxima secondaires, d'intensité faible, correspondant aux rayonnements des dérivés RdTh, ThX, ThA. La courbe de l'uranium (*b*) montre les deux maxima correspondant à UI et UII. La courbe relative au polonium (*c*) est simple. Ces courbes ne présentent pas l'excès de rayons courts inhérents à l'emploi d'une source extérieure, et se prêtent bien à la détermination des parcours moyens.

Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

	Parcours dans l'émulsion (μ)	Ecart quadratique moyen	Unité d'écart (μ)	Coefficient de fluctuation
Th . .	14,2 ± 0,02	0,66	0,94	0,06
UI . .	15,5 ± 0,02	0,66	0,94	0,06
UII. .	18,6 ± 0,02	0,66	0,94	0,05
Po . .	21,6 ± 0,02	0,63	0,90	0,05

L'écart entre le coefficient de fluctuation expérimental et le coefficient théorique est dû aux erreurs expérimentales : fluctuations de pouvoir de ralentissement, manque possible d'un grain au début ou à la fin de chaque trajectoire, erreurs de mesure. L'erreur globale reste cependant inférieure à 1,5 o/o.

Détermination de l'énergie du rayonnement. — Les résultats obtenus permettent de déterminer les valeurs de l'énergie des rayons α du thorium et de leur parcours dans l'air, connaissant es valeurs correspondantes pour UI, UII et Po.

Nous avons adopté les chiffres les plus précis donnant ces différentes grandeurs, qui sont rassemblés dans le tableau suivant :

	UI	UII	Po
Energie (MeV)	4,20	4,76	5,298
Parcours dans l'air (cm.) . .	2,70	3,25	3,84
Références	(24)	(24)	(25)

Les courbes donnant la correspondance « parcours dans l'émulsion-énergie » et « parcours dans l'émulsion-parcours dans l'air »

sont représentées figure 7. En extrapolant vers les faibles parcours on en déduit pour l'énergie des rayons α du thorium :

$$E_\alpha = 3{,}98 \pm 0{,}04 \text{ MeV}$$

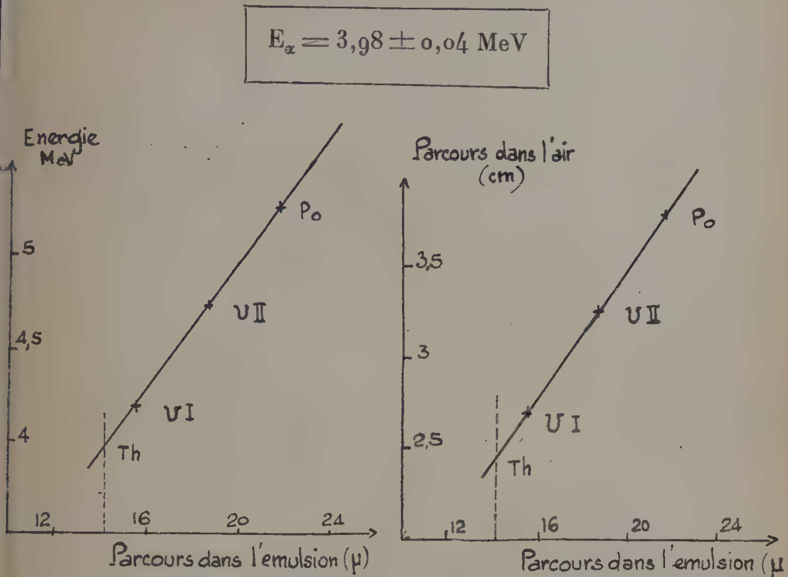


Fig. 7. — Parcours dans l'air et énergie des rayons α du Thorium.

et pour le parcours dans l'air à 15° sous la pression de 760 mm :

$$R = 2{,}48 \pm 0{,}03 \text{ cm.}$$

On peut également déduire de ces courbes une valeur approchée des parcours des dérivés RdTh, ThX, ThA, bien que le nombre de mesures soit très insuffisant. On trouve ainsi pour les parcours dans l'air, respectivement 4 cm. pour RdTh, 4,3 cm. pour ThX et 4,7 cm. pour ThA en bon accord avec les valeurs précises de 3,98, 4,28 et 4,73 cm.

Discussion. — Lors de la première publication des résultats de ce travail (23) les mesures de l'énergie des rayons α de UI et UII par Wytzes et Van der Maas (24) n'avaient pas encore paru, et nous n'avions pu disposer que des chiffres plus anciens, et certainement moins précis de Rayton et Wilkins. C'est pourquoi les nombres indiqués ici sont légèrement différents des anciens (2,43 cm. et 3,90 MeV).

Le parcours dans l'air et l'énergie des rayons α de Th sont nettement inférieurs aux valeurs obtenues antérieurement. Dans le travail

cité (23) nous avons pu montrer que cette différence tient essentiellement au fait que les mesures antérieures, faites avec des sources épaisses, donnaient comme parcours les plus probables des parcours extrapolés.

D'autre part, Clark, Spencer-Palmers et Woodward (26) ont pu récemment mesurer l'ionisation totale produite par les rayons α du thorium le long de leur trajectoire. L'énergie ainsi obtenue $3{,}976 \pm 0{,}020$ MeV est en excellent accord avec le résultat de cette étude.

Il semble donc que la technique d'imprégnation des émulsions photographiques ait permis une détermination plus précise des énergies des rayons α de faible parcours. Signalons également que d'autres auteurs l'ont utilisée avec succès pour l'étude du rayonnement du samarium (27).

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA FISSION DU THORIUM

Ayant déterminé l'énergie du rayonnement α du thorium, nous avons entrepris, par la même méthode, la mesure de l'énergie cinétique emportée par les fragments de fission de cet élément, en mesurant le parcours effectué par ces fragments dans l'émulsion photographique.

L'énergie libérée lors de la fission des noyaux composés U^{235}, U^{239}, Th^{233} a été calculée théoriquement par Bohr et Wheeler (34) et mesurée expérimentalement pour l'uranium, par les méthodes d'ionisation. Pour le thorium, aucune mesure expérimentale n'a été publiée. Nous avons donc jugé utile de faire cette détermination expérimentale, à l'aide des émulsions photographiques. Nous avons pris comme référence la fission de l'uranium. Il s'agissait ici encore de la mesure d'un faible parcours, et la méthode d'imprégnation devait permettre d'espérer un résultat satisfaisant. De plus, les émulsions permettant l'observation individuelle des traces, nous pouvions chercher à voir si, dans le cas du thorium, on observait les cas de fission des noyaux en plusieurs fragments (tripartition et quadripartition) mis en évidence pour l'uranium par Tsien-San-Tsiang, Ho-Zah-Weih, Chastel et Vigneron (28).

Préparation des plaques. — Le principe de l'expérience était très simple : il suffisait d'exposer à un faisceau de neutrons rapides une plaque imprégnée d'un sel de thorium, puis de développer, pour observer dans la masse les fragments de fission. La difficulté était que les émulsions ainsi obtenues contenaient, outre les fragments de

fission, d'une part, les protons projetés par choc élastique des neutrons rapides contre les noyaux d'hydrogène des molécules de gélatine, et d'autre part les rayons α émis par le thorium et ses dérivés entre l'imprégnation et le développement.

De ces deux sortes de traces parasites, les plus gênantes étaient celles des protons projetés car leur nombre était si grand qu'elles formaient un enchevêtrement de traces équivalent à un voile général, au milieu duquel il était impossible de rien distinguer.

Le nombre de noyaux de thorium qu'on peut introduire dans l'émulsion imprégnée est très faible par rapport à celui des noyaux d'hydrogène de la gélatine, et la probabilité de la fission d'un noyau de Th est elle-même très inférieure à la probabilité de choc élastique d'un neutron contre un noyau d'hydrogène. Il est donc impossible d'avoir des fragments de fission sans avoir en même temps un très grand nombre de protons projetés. Pour pouvoir observer les traces de fission, il était donc nécessaire, grâce à une technique appropriée, d'empêcher le développement normal des protons, et des rayons α, tout en conservant un développement satisfaisant aux fragments de fission.

On peut cependant pallier à cette difficulté si l'on remarque que la perte d'énergie par grain d'un fragment de fission est très supérieure à celle d'un α, laquelle est elle-même supérieure à celle d'un proton. Il s'ensuit que les grains traversés par les fragments de fission se situeront très au delà du seuil de développabilité, les grains traversés par les rayons α et les protons en seront plus voisins.

Or, certaines substances ont la propriété de détruire plus ou moins totalement les germes de développement. On conçoit qu'une action ménagée de ces substances puisse amener les grains traversés par les protons au-dessous du seuil de développement, tout en laissant subsister dans les grains traversés par les fragments de fission des germes suffisamment importants pour que le grain reste développable. Après un tel traitement, seules les traces de fission resteront visibles, les traces de protons et d'α n'étant plus développables.

Reste à choisir un tel « désensibilisateur » et à pouvoir contrôler suffisamment son action pour ne pas détruire à la fois les traces de fission et les traces de protons. Nous en avons essayé un certain nombre.

Le premier, Perfilov (29) a utilisé la désensibilisation par le ferricyanure de potassium pour observer la fission de U^{235} par les neutrons lents ; dans ces cas, les protons projetés sont peu nombreux, et il suffit d'affaiblir les traces des noyaux α pour observer les traces de fission. Broda (30) a utilisé également avec succès l'acide chromique pour des recherches sur la fission de U, Pb, Bi. En répétant ces expériences, nous avons remarqué que, s'il était possible d'obtenir des traces de fission visibles par ces procédés, il était beaucoup plus diffi-

cile d'obtenir des traces mesurables, parce que *la longueur de la trace dépendait du degré de désensibilisation utilisé.*

En effet, lors d'une fission en deux fragments, il y a émission, avec des impulsions égales et opposées, de deux noyaux ayant une très grande charge électronique. Au fur et à mesure que la particule se ralentit, elle capte des électrons et sa charge diminue, en même temps que son pouvoir ionisant. Les deux noyaux donnent dans l'émulsion une trace unique ; sur cette trace, les grains développés sont très nombreux et très serrés dans la partie centrale, correspondant à l'émission des fragments et ils sont de moins en moins nombreux et plus espacés vers les extrémités, à mesure que la charge diminue. Au contraire, les particules α et les protons, dont la charge reste constante dans la majeure partie de leur parcours, ont un pouvoir ionisant maximum à l'extrémité de leurs trajectoires. Pour faire image, on peut dire qu'une trace de rayon α ressemble à une massue, une trace de fission à un cigare : cette différence d'aspect est très utile, car un peu d'entraînement permet facilemen de différencier les deux sortes de traces (fig. 10).

Malheureusement, l'ionisation des grains situés aux extrémités des traces de fission est très inférieure à celle des grains situés à l'origine, et assez voisine de celle des grains formant une trace d'α ou de proton. Il en résulte qu'une désensibilisation brutale, supprimant complètement les α et les protons, a pour résultat d'amputer les traces de fission de leurs extrémités qui cessent, elles aussi, d'être développables : il est donc aisé, par ce procédé, de détecter et de compter des fissions, mais la longueur des traces dépend du taux de désensibilisation utilisé. C'est ainsi qu'en utilisant des doses décroissantes d'acide chromique ou de ferricyanure, nous avons vu les traces de fission s'allonger dans de notables proportions, en même temps que les traces d'α réapparaissaient faiblement.

Nous avons donc cherché à obtenir une désensibilisation ménagée affaiblissant les protons sans toutefois les faire disparaître, mais gardant intégralement les traces de fission.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° *Ferricyanure de potassium.* — La plaque, imprégnée d'une solution de nitrate de Th à 5 o/o, est exposée aux neutrons rapides de (D + Be). Après irradiation, elle est plongée dans un bain contenant une solution fraîche de :

Ferricyanure de K. . .	0,1	g.
Hyposulfite de Na . . .	0,15	»
Eau q. s. p. f.	1 000	cm^3

pendant des temps croissants. Entre 6 minutes et 12 minutes on obtient une désensibilisation partielle. Au delà, les traces de fission

sont elles-mêmes altérées ; en deçà les traces de protons projetées restent trop marquées et forment un voile de fond gênant.

A la sortie du désensibilisateur, les plaques doivent être lavées longuement pour éliminer le ferricyanure et le sel de thorium inclus.

Puis on développe à l'aide d'une solution diluée de révélateur pour obtenir un développement suffisamment homogène dans toute l'épaisseur de l'émulsion (ici 50 μ).

Révélateur ID 19 dilué à 5 o/o pendant 45 minutes à 18°.

Bain d'arrêt : acide acétique à 2 o/o pendant 10 minutes.

Fixage, lavage, séchage.

Toutefois, les résultats ainsi obtenus ne sont pas toujours très reproductibles ; car on ne peut pas préparer une quantité de solution suffisante pour plusieurs essais, l'oxydation par l'air l'abîmerait trop rapidement ; et, étant donné la très faible concentration utilisée, on n'est pas sûr d'avoir toujours des solutions identiques. En outre, pour obtenir une action suffisamment ménagée, le séjour dans la solution, déjà extrêmement diluée, doit être assez court et la pénétration dans la masse de l'émulsion est irrégulière.

2° *Acide chromique.* — Les plaques, imprégnées de nitrate de thorium à 5 o/o, sont exposées aux neutrons rapides. Avant le développement, elles sont plongées 5 minutes dans une solution d'acide chromique à 1/10 000 puis lavées une demi-heure pour élimination de l'acide et du sel de thorium, et développées comme plus haut.

Ici la reproductibilité est meilleure que dans le cas du ferricyanure, mais la latitude du temps de désensibilisation, en dépit d'une très grande dilution, est très faible, l'homogénéité en profondeur reste médiocre.

3° *Désensibilisation par le nitrate de thorium.* — Nous étions obligée de constater que les qualités, intégralité des traces et absence des protons étaient pratiquement impossibles à concilier. Nous avons alors songé à augmenter la concentration en nitrate de thorium, utilisant ainsi l'action désensibilisante du nitrate de thorium lui-même, dont les solutions concentrées ont un *p*H légèrement acide. Ceci nous permettait en même temps de réduire le temps d'exposition et le nombre relatif des protons projetés. Les protons restaient visibles, mais légèrement affaiblis et moins nombreux ils permettaient l'observation et la mesure des traces de fission.

Nous avons donc imprégné des plaques Ilford type C1, 50 μ, de nitrate de thorium à 8 o/o. Elles ont été irradiées 15 minutes par les neutrons rapides de la réaction (D + Be) obtenus avec le cyclotron du Collège de France. Les plaques étaient placées à 20 cm. du faisceau direct, et protégées du rayonnement γ par 10 cm. de plomb.

Pour obtenir un élément de comparaison, nous avons irradié dans les mêmes conditions un fragment de la même plaque imprégnée de nitrate d'uranyle. Le nitrate d'uranyle a un *p*H légèrement plus acide

que celui du nitrate de thorium ; nous avons obtenu un sous-développement équivalent des deux plaques en les plongeant quelques minutes dans la solution de nitrate d'uranyle avant le développement. Les plaques n'étaient pas lavées avant le développement (Révélateur ID 19 à 5 o/o pendant 45 minutes).

Les plaques ainsi obtenues contiennent : 1° des traces de protons à grains très espacés et très fins formant un voile de fond ; 2° des traces de rayons α nettes mais peu intenses et 3° des traces de fragments de fission très marquées, dont les extrémités restent très visibles et nettement plus noires que les traces d'α. Le développement reste homogène dans toute la profondeur.

On compte environ 500 traces de fission par millimètre carré, proportion encore suffisante pour que la recherche, faite nécessairement à grossissement de l'ordre de 1 000, ne soit pas trop pénible. Les plaques de thorium et d'uranium avaient des développements tout à fait comparables : la mesure des parcours des fragments de fission de U et de Th dans l'émulsion pouvait donc permettre le calcul de l'énergie de fission du Th, celle de l'U étant connue.

Mesure des parcours. — Nous avons utilisé un microscope binoculaire de Zeiss, avec objectif à immersion, l'ensemble objectif-oculaire fournissant un grossissement total de 900.

Nous avons mesuré, en collaboration avec M. Tsien-San-Tsiang et Mme Ho-Zah-Weih (31), environ 500 traces de fission de thorium, et autant d'uranium. Les résultats sont les suivants :

	Parcours le plus probable	Ecart quadratique moyen σ	$\rho = \frac{\sigma}{R\sqrt{2}}$
Thorium . . .	$21,7 \pm 0,1\ \mu$	$0,8\ \mu$	0,05
Uranium . . .	$23,4 \pm 0,1\ \mu$	$0,8\ \mu$	0.05

La largeur de la courbe de Gauss est la même dans les deux cas, et le coefficient de fluctuation est du même ordre que celui que l'on obtient dans les mesures de rayonnements α monocinétiques, ce qui indique que les développements sont convenables et comparables. D'autre part, le pouvoir d'arrêt de l'émulsion imprégnée de nitrates d'U et de Th est sensiblement le même pour les deux plaques.

La différence de parcours des fragments de fission est donc uniquement due à la différence d'énergie cinétique des deux fragments

projetés dans des directions opposées. Il est possible, en tenant compte de cette différence, de calculer l'énergie de fission du thorium.

CALCUL DE L'ÉNERGIE DE FISSION. — Nous sommes partie des données suivantes :

Lors de la fission du noyau composé, l'énergie dégagée se répartit entre l'énergie et l'excitation des fragments, et l'énergie cinétique des neutrons émis, dont le nombre moyen est compris entre 2 et 3 ; les neutrons n'étant pas détectés par l'émulsion au moment de leur émission, la seule énergie observable est celle des fragments de fission.

Les mesures d'énergie cinétique des fragments de fission du noyau composé U^{236} par les neutrons lents ont donné les résultats suivants :

(32)	Energie la plus probable	150 ± 10 MeV
	Parcours total des 2 fragments dans l'air .	44 mm.
	Masses les plus probables des 2 fragments	96 et 138
	Parcours dans l'air	25 et 19 mm.
	Energie la plus probable	90 MeV et 60 MeV

L'énergie libérée, que l'on peut calculer, est de l'ordre de 180 MeV. L'énergie cinétique des neutrons, et l'énergie d'excitation des fragments sont donc de l'ordre de 30 MeV.

On a mesuré également, avec moins de précision, l'énergie cinétique des fragments de fission de U^{239}, obtenue par les neutrons rapides : elle est de l'ordre de 160 MeV (33) : on peut admettre que cette différence d'énergie cinétique se retrouve principalement dans l'augmentation de la masse des deux fragments et que le parcours reste sensiblement le même que pour les fragments de U^{236}, c'est-à-dire 44 mm. d'air. Nous pouvons alors calculer le pouvoir d'arrêt de notre émulsion pour les fragments de fission, et obtenir l'équivalence suivante :

$$44 \text{ mm.} \sim 23{,}4\ \mu \pm 0{,}2.$$
$$1\ \mu \text{ émulsion} \sim 1{,}88 \text{ mm. air.}$$

Par suite, le parcours dans l'air des fragments de fission de Th est de :

$$21{,}7\ \mu \sim 41 \text{ mm. air.}$$

$$\boxed{41 \pm 0{,}4 \text{ mm.}}$$

Si l'on admet de plus que la répartition des masses est la même pour Th que pour U, nous obtenons la répartition suivante :

Masses.	95 et 137
Parcours dans l'air . .	23,3 et 17,7 mm.

Or, Bohr et Wheeler (34) ont calculé les relations vitesse-parcours pour des fragments de fission de masses 93 et 140. En interpolant entre ces courbes, on peut tracer celles qui correspondraient aux masses 95 et 137. On a ainsi les vitesses initiales des fragments, et on peut calculer leur énergie cinétique ; on trouve alors :

$$E_1 = 57{,}5 \text{ MeV} \qquad E_2 = 82 \text{ MeV}$$

ce qui donne une énergie cinétique totale de :

$$\boxed{140 \pm 10 \text{ MeV}}$$

La différence d'énergie cinétique entre U^{239} et Th^{233} est de 20 MeV, en bon accord avec les prévisions théoriques de Bohr et Wheeler (34), ce qui laisse supposer que l'énergie d'excitation et l'énergie des neutrons sont sensiblement les mêmes dans les deux cas.

Possibilités de tripartition. — Les plaques de fission de thorium que nous avions obtenues étaient développées suffisamment pour qu'une particule légère, émise en même temps que les fragments de fission, ne puisse pas nous échapper.

Dans le cas de la fission de U^{235} par les neutrons lents, différents auteurs (35) avaient constaté l'existence de traces fines partant de la partie centrale de la trace de fission et pouvant atteindre 230 μ. De plus, Tsien-San-Tsiang, Ho-Zah-Weih, Chastel et Vigneron (28) avaient observé deux cas de quadripartition, dans lesquels le noyau composé se scindait en quatre fragments de différentes masses : il

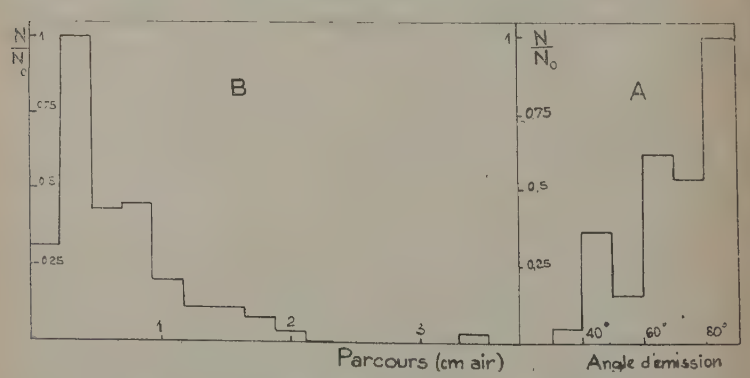


Fig. 8. — Répartition de l'angle d'émission et de la répartition angulaire des particules légères.

était intéressant de chercher si ce phénomène existait également pour le thorium.

En collaboration avec M. Tsien-San-Tsiang (36), nous avons dépouillé environ 10 000 trajectoires : dans aucun cas nous n'avons observé de cas sûr de quadripartition, ni de tripartition avec émission d'une particule légère de long parcours. Toutefois, dans un cas sur 100 environ, on pouvait observer un rayonnement, faiblement ionisant, issu de la partie centrale de la trace de fission, et préférentiellement perpendiculaire à celle-ci. Ces particules légères et de faible énergie ont été également observées pour l'U^{239} exposé aux neutrons rapides (28) et semblent communes à tous les noyaux subissant la fission.

Dans ce cas, l'impulsion emportée par la particule légère est trop faible pour qu'il en résulte un angle appréciable entre les directions des deux fragments lourds ; il en résulte qu'il est impossible de calculer la masse du fragment léger par la méthode utilisée dans le cas de tripartition de U^{235} sous l'action de neutrons lents (28) et qu'il est impossible également de distinguer entre la possibilité de scission en trois fragments et celle du choc d'un des fragments lourds contre un noyau contenu dans l'émulsion, choc intervenant au début du parcours ; ce dernier phénomène a déjà été observé par F. Joliot pour les noyaux de recul projetés par la radioactivité α (37).

Toutefois, un certain nombre de caractères présentés par ces particules légères permettent d'affirmer qu'une partie au moins d'entre elles est en liaison intime avec le phénomène de fission.

1) *Orientation et longueur de la particule légère.* — Pour chaque cas de trace de fission associée à une trace plus fine, nous avons mesuré les angles des trajectoires. La courbe (*a*) de la figure 8

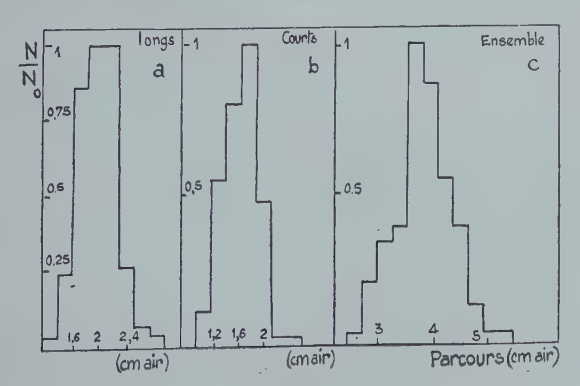


Fig. 9. — Parcours des fragments de fission du Thorium.

montre la répartition statistique de l'angle aigu des deux directions. On remarque ainsi que la direction de cette particule plus légère est orientée préférentiellement à 90° de la trace de fission. La courbe (*b*) de la figure 9 donne la répartition des longueurs de ces traces. On trouve :

Parcours le plus probable dans l'air. . . .	6 ± 2 mm.
Valeur moyenne de l'angle d'émission . . .	70°

La fréquence de ces traces triples par rapport aux traces doubles est de l'ordre de 1/70.

2) *Rapport des parcours des fragments lourds.* — L'existence d'une troisième trajectoire permet de distinguer sur la trace de fission deux segments généralement inégaux et de mesurer séparément les longueurs de ces deux segments.



Fig. 10. — Fission du Thorium.

Le petit nombre des traces triples nous a amenée à mesurer, non seulement les traces contenues dans le plan de l'émulsion, mais également les traces plongeantes. Pour obtenir la longueur réelle de ces traces obliques, nous avons fait chaque fois la correction de profondeur, en tenant compte du tassement subi par la gélatine après fixage, qui, dans nos expériences, était de l'ordre de 50 o/o. Il en résulte une erreur un peu plus grande sur le parcours le plus probable correspondant à ces mesures.

Les mesures ont porté sur 99 traces pour lesquelles l'origine commune des trois traces était certaine. D'autres cas, où il aurait pu manquer un grain au point de rencontre des trois segments, n'ont pas été pris en considération.

La figure 9 (*a* et *b*) montre la répartition, en fonction de la lon-

gueur, des traces longues et des traces courtes. La figure 10 (*c*) montre la répartition de la longueur totale des deux traces. On trouve :

Parcours le plus faible	de la trace courte. .	18,8 mm. air	± 0,4
» »	de la trace longue .	21,6 »	± 0,4
» »	de l'ensemble. . .	40,2 »	± 0,4

Le parcours total, 40,2 mm., est inférieur à celui que l'on obtient dans le cas des traces doubles ; le rapport des parcours le plus probable est 1,2 ; il indique une répartition des masses plus symétrique que celui d'une bipartition qui est d'environ 1,3. Cette particularité

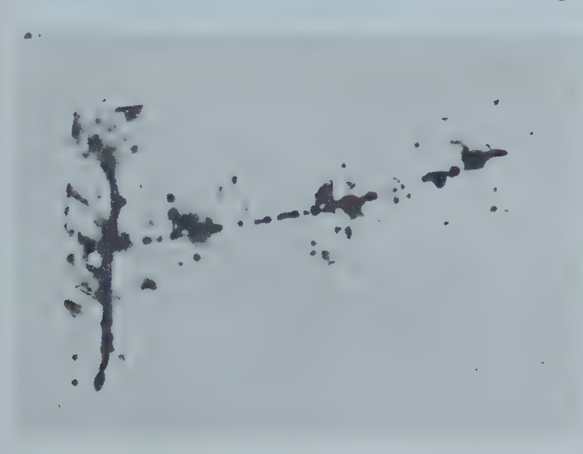


Fig. 11. — Fission du Thorium accompagnée de particule légère.

se retrouve également dans le cas de tripartition de l'uranium avec émission d'un fragment de long parcours.

De ces différents caractères : 1° émission préférentielle à 70° de la direction des deux fragments lourds ; 2° parcours total inférieur à celui des traces « normales » ; 3° rapport des parcours plus symétriques que celui d'une bipartition, on peut conclure qu'une partie au moins de ces trajectoires est liée intimement à la cassure du noyau composé en trois fragments, le plus léger n'emportant qu'une faible partie de l'impulsion totale.

Sans pouvoir calculer la masse de ce fragment léger, il est possible de dire qu'elle est très probablement supérieure à celle d'une particule α dans un très grand nombre de cas ; en effet, le développement des plaques ayant été fait de manière à affaiblir les traces des noyaux α émis par le thorium et ses dérivés, sans les éliminer complètement, il était possible de comparer les ionisations relatives de

ces traces et de rayons α : elles étaient en général nettement plus ionisantes que des rayons α (fig. 11).

Il convient de souligner que des particules très légères, protons, deutons, ou tritons, ont forcément échappé à l'observation en raison de la désensibilisation des plaques pour ces particules : les traces de protons étant formées de grains très espacés, le manque de grain au début de la trace rendrait impossible la détermination d'une origine commune à un proton et une trace de fission.

Qualitativement, le phénomène de tripartition avec émission de particules de faible énergie (parcours dans l'air < 1 cm.) se retrouve dans tous les cas de fission par neutrons lents et par neutrons rapides, avec des caractères analogues. Tsien (38) a fait une étude théorique de ce phénomène en utilisant le schéma simple de goutte liquide du noyau de Bohr et Wheeler et a montré que ces observations concordaient convenablement avec les prévisions théoriques.

En conclusion de ce chapitre, nous avons pu montrer que l'énergie de fission du thorium, sous l'action des neutrons rapides, est de :

$$140 \pm 10 \text{ MeV}$$

et que, très probablement, dans environ 1 o/o des cas, la fission se produit sous forme d'éclatement en trois fragments : deux fragments lourds dont le rapport des masses est 1,2 et un fragment léger n'emportant qu'une faible portion de l'énergie totale.

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI

POSSIBILITÉS D'ÉTUDES DE TRANSMUTATIONS DANS LES ÉMULSIONS IMPRÉGNÉES

A) Généralités. — Ayant étudié le rayonnement α et la fission du thorium à l'aide des nouvelles émulsions photographiques, nous avons voulu voir quelles ressources nouvelles ces émulsions pouvaient apporter dans le domaine des réactions nucléaires.

Pour connaître les caractéristiques d'une réaction nucléaire, on étudie généralement le comportement des produits de la réaction : noyau résiduel et particules émises. Si le noyau résiduel est radioactif, l'étude de cette radioactivité fournit un des moyens d'études les plus commodes, bien qu'elle ne soit qu'une conséquence de la transmutation. Toutefois, si le noyau résiduel est stable, seule l'étude

directe de la transmutation peut donner les renseignements nécessaires à la connaissance du phénomène. En outre, l'étude directe de la réaction, c'est-à-dire l'observation et la mesure des parcours, des énergies et des répartitions angulaires, permet de déterminer les quantités d'énergie mises en jeu et les niveaux d'énergie des noyaux intermédiaires. On peut ainsi accéder à la connaissance des forces intra-nucléaires. Jusqu'à présent, seules les chambres de Wilson, les amplificateurs proportionnels et les chambres d'ionisation permettaient cette étude. Nous allons voir que les émulsions photographiques peuvent également permettre une contribution importante dans ce domaine.

Nous avons vu que les émulsions photographiques utilisées avec la méthode d'imprégnation se prêtent bien à l'étude à la fois des rayonnements de faibles parcours, et des phénomènes peu fréquents. Dans le cas de transmutations provoquées par un rayonnement extérieur et donnant lieu à l'émission de particules ionisantes, l'imprégnation permet en outre d'étudier la réaction dans son ensemble.

Limite des possibilités d'étude des transmutations. — L'observation des transmutations d'éléments contenus dans l'émulsion, soit dues à la composition même de celle-ci, soit provenant d'éléments introduits dans la couche sensible par imprégnation, est limitée par deux groupes de phénomènes : l'enregistrement du rayonnement primaire et les transmutations provoquées dans les noyaux constituant l'émulsion.

a) *Enregistrement du rayonnement primaire.* — Si le rayonnement primaire est ionisant par lui-même, l'émulsion enregistre nécessairement la trace des particules incidentes : si la transmutation étudiée a une probabilité très faible, le nombre des traces dues aux réactions nucléaires sera très faible devant celui des traces dues au rayonnement primaire — et la recherche de ces traces sera longue et pénible. Il se peut même que la densité des traces des particules ionisantes soit telle qu'il en résulte un voile général empêchant toute observation. L'enregistrement des traces des particules primaires limite très sévèrement la possibilité d'étude de transmutations d'éléments imprégnés provoquées par des particules chargées : rayons α, protons ou deutons ; toutefois, pour des énergies supérieures à 400 MeV pour les rayons α, à 200 MeV pour les protons ou les deutons, le pouvoir ionisant devient assez faible pour que les grains formant la trace soient très espacés ; ils n'empêchent alors plus l'observation. Pour les énergies plus faibles, il est nécessaire de placer la cible en dehors de la plaque et de ne recueillir que les particules émises dans la transmutation (10).

Dans le cas des rayons γ, les possibilités sont beaucoup plus étendues, car le rayonnement incident ne se manifeste dans l'émulsion

que par des grains noirs isolés formant un voile de fond ; ceci n'empêche nullement de distinguer les traces continues laissées dans l'émulsion par les particules chargées émises dans les transmutations. La limite du temps d'exposition est donnée par le moment où ces grains isolés forment un réseau trop dense constituant un voile général ; il est possible d'étudier les transmutations d'un nombre assez grand d'éléments sans que cette limite soit atteinte (39).

Les neutrons rapides ne sont pas ionisants par eux-mêmes, mais donnent lieu, par choc élastique contre les noyaux d'hydrogène contenus dans l'émulsion, à des protons projetés qui, eux, laissent leur trace dans l'émulsion La limite est alors imposée par les moments où ces protons viennent à être trop nombreux pour permettre toute autre observation, il n'est alors permis que l'étude des réactions à grande section efficace.

Dans le cas de neutrons thermiques, ne donnant lieu à aucune trace dans l'émulsion, il n'existe pas de limitation due à l'enregistrement du rayonnement primaire. La seule limite est constituée par les transmutations provoquées dans les éléments constituant l'émulsion.

b) *Transmutations provoquées dans les noyaux constituant l'émulsion.* — Les couches sensibles comportent, de par leur composition même, un assez grand nombre d'éléments susceptibles de subir des transmutations : brome, argent, oxygène, azote, carbone. C'est ainsi qu'un très grand nombre de renseignements ont pu être obtenus sur la composition du rayonnement cosmique et les propriétés des différents mésons par la seule observation des interactions entre ces derniers et les noyaux constituant les émulsions.

En ce qui concerne la physique nucléaire, les transmutations subies par les noyaux de l'émulsion constituent un procédé d'étalonnage des émulsions et permettent de contrôler, d'une série d'expériences à l'autre, la constance de la composition de la couche sensible et le degré de développement obtenu. Toutefois, si la transmutation d'un élément constituant l'émulsion a une probabilité très grande de se produire, les traces dues à cette transmutation peuvent atteindre une densité si grande qu'elles empêchent toute autre observation. C'est ainsi que la réaction $N^{14}(n.p)C^{14}$ provoquée par les neutrons lents détermine un voile général de l'émulsion dû à l'enchevêtrement des traces de transmutations si le nombre des neutrons reçus par l'émulsion excède $10^{12}/cm^2$.

En conclusion, si l'on veut éviter au maximum les inconvénients dus à l'enregistrement du rayonnement primaire, les projectiles les plus favorables pour l'étude de transmutations d'éléments contenus dans l'émulsion sont les neutrons thermiques et les rayons γ.

Nous nous sommes limitée ici à l'étude des transmutations provoquées par les neutrons thermiques avec émission de particules chargées.

c) *Problèmes posés par les réactions* (n, α) *et* (n, p) *dans les noyaux légers.* — Il existe trois réactions (n, α) et (n, p) que l'on peut provoquer par neutrons thermiques avec une section efficace relativement grande et qui ont été étudiées déjà par un certain nombre d'expérimentateurs. Ce sont les suivantes :

$$Li_3^6 + n_0^1 \rightarrow He_2^4 + H_1^3 + Q_1$$
$$B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow Li_3^7 + He_2^4 + Q_2$$
$$N_7^{14} + n_0^1 \rightarrow C_6^{14} + H_1^1 + Q_3$$

Les teneurs en énergie de ces réactions. $Q_1Q_2Q_3$ sont respectivement de l'ordre de 4,8 MeV, 2,8 MeV et 0,6 MeV. Nous déterminerons plus loin ces trois grandeurs avec plus de précision.

Parmi les éléments plus lourds, il serait théoriquement possible d'observer des réactions (n, α) ou (n, p) à l'aide de neutrons thermiques car le bilan énergétique de certaines transmutations est positif : c'est le cas, par exemple, du chlore, du soufre, du calcium, du fer. Cependant ces réactions n'ont pas été étudiées jusqu'à présent; la barrière de potentiel de ces noyaux étant trop élevée, la section efficace est sans doute trop faible pour permettre l'observation de ces transmutations. Il n'est pas impossible cependant que les émulsions permettent de les détecter.

Nous avons voulu, pour commencer, nous limiter à l'étude des transmutations connues, et voir quelles indications nouvelles on pouvait tirer de l'emploi des émulsions nucléaires dans ce domaine.

Si l'on examine attentivement les travaux publiés sur ces transmutations, on constate que, bien que fréquemment utilisées pour la détection et le dosage des flux de neutrons lents, ces transmutations sont en vérité très mal connues quantitativement ; en particulier, les résultats obtenus concernant les parcours des particules émises et les teneurs en énergie des réactions, sont souvent peu concordants, et en désaccord avec les renseignements obtenus par ailleurs.

En effet, il est possible de déterminer les bilans énergétiques $Q_1Q_2Q_3$ de ces trois transmutations de plusieurs manières et les résultats ainsi obtenus ne concordent pas toujours. Les différentes déterminations possibles sont les suivantes :

a) Les masses exactes des noyaux intervenant dans la transmutation peuvent être connues avec précision par la spectrographie de masse : on obtient alors les teneurs en énergies en faisant la différence des masses exactes de deux termes de la réaction :

$$Q_1 = [(Li^6) + (n_0^1)] - [(He_2^4) + (H_1^3)]$$
$$Q_2 = [(B_5^{10}) + (n_0^1)] - [(Li_3^7) + (He_2^4)]$$
$$Q_3 = [(N_7^{14}) + (n_0^1)] - [(C_6^{14}) + (H_1^1)]$$

où (Li^6), (n_0^1), ..., représentent les masses exactes des noyaux.

Si les noyaux formés sont dans l'état fondamental, cet excès d'énergie se transforme intégralement en énergie cinétique des particules émises. Si l'un des noyaux est formé dans un état excité d'énergie Q', l'énergie cinétique des particules est $Q_1 - Q'$.

b) Cet excès d'énergie Q se communique aux noyaux formés sous forme d'énergie cinétique. Les deux noyaux sont projetés avec des impulsions égales et opposées. Si l'on connaît par ailleurs la relation entre le parcours et l'énergie pour l'un des noyaux dans le milieu traversé, on peut déduire de la mesure du parcours l'énergie cinétique de la particule, et calculer à partir de cette énergie cinétique la valeur de Q.

c) La considération de plusieurs transmutations et la connaissance des énergies β de désintégration de certains noyaux permettent de constituer des cycles fermés de transmutations et de déduire la teneur en énergie d'une transmutation de la connaissance des autres phénomènes.

Or, il se trouve que les différentes valeurs de Q, que l'on peut obtenir par ces divers procédés, ne concordent pas toujours. Le problème qui se pose alors peut se formuler de la manière suivante :

Etant donné une transmutation donnant lieu à l'émission d'une particule α ou d'un proton de faible énergie, et dont on peut calculer l'énergie à l'aide des valeurs connues des masses (compte tenu des niveaux d'excitation), le parcours que l'on peut déduire des relations parcours-énergie ne concorde pas avec le parcours mesuré expérimentalement.

Pour résoudre cette question, trois éventualités sont possibles :

1) les valeurs admises pour les masses sont inexactes ;

2) les relations parcours-énergie sont inexactes dans le domaine d'énergie considéré ;

3) les parcours mesurés sont inexacts.

1) Mesure des masses. — La précision des mesures des masses pour les éléments légers par les spectrographes de masse est certainement supérieure à celle des mesures de parcours, et à celle des relations parcours-énergie relatives à l'air. Il semble donc que la divergence provienne soit des relations « parcours-énergie », soit des mesures de parcours.

2) Relations parcours-énergie. — *a*) La courbe « parcours-énergie » relative aux *particules* α dans l'air a été établie par Livingstone et Bethe (8), puis revue par Livingstone et Holloway (25). Pour les énergies inférieures à 4 MeV cette courbe est basée sur les expériences de Mano (40), portant sur le ralentissement de particules α naturelles par des écrans d'épaisseur croissante, et sur les expériences de Blackett et Lees (41), utilisant le choc de particules α contre des noyaux d'hélium.

b) *Pour les protons* d'énergie inférieure à 2 MeV, il existe deux courbes parcours dans l'air-énergie. Celle de Livingstone et Bethe (8) est déduite de la courbe relative aux rayons α à l'aide de la relation de Blackett (42) :

$$R_{(H)} = R_{(\alpha)} - 0{,}2 \text{ cm}.$$

où R_H et R_α sont les parcours respectifs d'un proton et d'une particule α de même vitesse.

L'autre courbe, dite de la Cornell University (1938), est basée sur les expériences de Parkinsons, Herb, Bellamy et Hudson (43), qui ont mesuré directement le parcours de protons d'énergie connue. Ce sont également ces expériences qui sont à la base de la courbe de la Princeton University (44).

Pendant quelques années les déterminations expérimentales semblaient en meilleur accord avec la courbe de la Cornell University, mais il semble qu'à la suite des travaux plus récents et des déterminations plus exactes des masses, la courbe de Livingstone et Bethe convienne mieux (45).

La courbe parcours dans l'air-énergie, pour les énergies inférieures à 4 MeV est donc, pour les particules α comme pour les protons, basée sur les expériences de Blackett et Lees, et sur les expériences de Mano. Dans tous les cas, l'hypothèse de base de ces relations entre le parcours et l'énergie est que l'énergie d'une particule est directement proportionnelle à l'ionisation qu'elle détermine dans l'air.

c) Les parcours que l'on déduit de ces courbes pour les particules α émises dans les réactions $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ et $Li^6(n, \alpha)H^3$ ne concordent pas avec les parcours mesurés directement. De plus, Jesse et Sadauskis (46) ont mesuré l'énergie des rayons α du samarium d'après l'ionisation produite dans l'air et dans l'argon. L'écart entre les valeurs ainsi obtenues (2,07 et 2,18 MeV) est supérieur aux erreurs expérimentales. Les auteurs, arguant de ce fait et des écarts relatifs aux réactions (n, α) ont proposé de prendre comme hypothèse de base la proportionnalité entre l'ionisation dans l'argon et l'énergie, et de corriger en conséquence la courbe relative aux rayons α et aux protons de faible énergie.

Avant d'accepter cette éventualité, il convient d'examiner dans quelle mesure le désaccord existant ne peut pas provenir d'erreurs sur la mesure des parcours.

Mesure des parcours. — Dans les trois réactions envisagées l'énergie dégagée est faible, et le parcours respectif des différentes particules émises est faible : or, la mesure précise d'un faible parcours est difficile, comme nous l'avons vu auparavant. De plus, il s'agit ici de transmutations provoquées sur des noyaux légers et l'impulsion emportée par le noyau résiduel est bien loin d'être négligeable. Il

n'est donc pas impossible que les mesures de ces parcours puissent être entachées d'erreurs et donner lieu à des résultats contradictoires.

La mesure des parcours peut se faire de deux manières différentes :

a) à partir d'une cible solide : on peut alors mesurer séparément les parcours des deux particules ; toutefois, les parcours étant très faibles, l'absorption dans la source risque d'être très importante et on ne peut mesurer que des parcours extrapolés, à moins de disposer d'une cible extrêmement mince ;

b) à partir d'une cible gazeuse dans une chambre de Wilson ; ceci est réalisable à la fois pour le bore, qui peut être mis sous forme de fluorure, et pour l'azote. On observe alors l'ensemble des deux trajectoires qui a l'aspect d'une trajectoire unique. La difficulté consiste alors à déterminer, sur chaque trace, l'origine de la transmutation, de manière à attribuer à chacune des deux particules émises, le parcours qui lui est propre.

Par ce procédé, on obtient bien une mesure précise du parcours total des deux particules : lithium et particule α dans le cas du bore, carbone et proton dans celui de l'azote. Mais pour obtenir alors le parcours exact de la particule α ou du proton, on est amené à estimer d'une manière semi-empirique le rapport du parcours des deux noyaux ; c'est le parcours ainsi déterminé qui est comparé au parcours déduit des relations parcours-énergie.

Nous voyons donc que les mesures de parcours prêtent à deux sortes de critiques : ou bien ce sont des mesures de parcours extrapolés, qui se prêtent mal à des mesures précises pour d'aussi faibles parcours, ou bien la mesure du parcours est déduite d'une mesure précise du parcours total par un procédé critiquable. Dans l'une ou l'autre alternative, il ne semble pas qu'on puisse considérer les mesures de parcours comme inattaquables.

Le meilleur procédé de mesure des parcours serait celui qui permettrait de mesurer les deux parcours sans absorption, tout en étant à même de les distinguer l'un de l'autre, et qui permettrait ainsi d'atteindre directement le parcours moyen de chacun des noyaux émis dans la transmutation ; Boggild a obtenu en partie ce résultat en disposant au centre d'une chambre de Wilson une couche très mince de lithium. Un essai analogue pour le bore ne lui a malheureusement permis d'observer que cinq transmutations (47) (48).

L'imprégnation des émulsions photographiques permet de remplir la première condition, et d'étendre au lithium la mesure faite à la chambre de Wilson sur le fluorure de bore et l'azote.

Pour répondre à la deuxième condition : mesure séparée des parcours moyens des deux fragments, nous avons imaginé et mis au point un procédé, basé sur l'effacement partiel de l'image latente, qui permet de voir directement l'origine de la transmutation et de mesurer avec précision le parcours moyen de chaque particule (49).

Nous avons appliqué ce procédé à l'étude des trois réactions $Li^6(n, \alpha)H^3$, $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ et $N^{14}(n, p)C^{14}$. Les résultats obtenus nous ont permis :

a) de tracer avec précision les courbes « parcours-énergie » relatives aux émulsions nucléaires pour les particules α et les protons de faible énergie ;

b) de déterminer expérimentalement le rapport des parcours des particules émises dans ces transmutations ;

c) de voir que dans le cas du bore, les déductions semi-empiriques étaient erronées ; *les mesures que nous avons faites ont pour résultat de supprimer les divergences existant entre les mesures de parcours et les relations parcours-énergie basées sur les expériences de Blackett et Lees et de Mano.*

Dans ce qui suit, nous exposerons successivement le principe de la méthode et les résultats des mesures faites dans le cas du lithium, du bore et de l'azote. Nous déterminerons ensuite les bilans énergétiques des réactions avec le plus de précision possible. Nous pourrons alors établir les relations parcours-énergie pour les particules α d'énergie inférieure à 4 MeV et les protons d'énergie inférieure à 1 MeV.

Nous formerons ensuite les courbes parcours dans l'émulsion-parcours dans l'air, et nous en déduirons le pouvoir de ralentissement des émulsions aux énergies faibles.

Nous verrons alors que nos mesures permettent de confirmer la validité des relations parcours-énergie dans le domaine des énergies faibles, sans qu'il soit nécessaire de renoncer à la proportionnalité entre l'ionisation produite dans l'air par une particule et son énergie.

CHAPITRE VII

DÉTERMINATION DE L'ORIGINE D'UNE TRANSMUTATION PAR LE PROCÉDÉ D'EFFACEMENT PARTIEL

Position du problème. — La pénétration d'un neutron thermique ou d'un rayon γ dans un noyau ne communique à ce dernier aucune impulsion. La désintégration du noyau se traduit par la mise en mouvement de deux fragments de masses généralement très inégales : la « particule émise » et le « noyau de recul ». Lorsque la transmutation se produit au sein même de l'appareil enregistreur (chambre de Wilson, ou émulsion photographique), c'est l'ensemble des deux trajectoires que l'on observe, et sauf dans les chambres de Wilson à très basse pression, il est difficile de séparer les deux trajectoires, et de déterminer à l'œil l'origine de la transmutation.

Dans le cas de noyaux lourds le recul du noyau formé est très

faible devant le parcours effectué par la particule légère émise, et dès que le rapport des masses est inférieur à 1/100, on peut le considérer comme négligeable devant les autres erreurs de mesure : la trajectoire observée est alors entièrement attribuée à la particule légère, et la mesure de sa longueur permet de déterminer l'énergie de la réaction à l'aide des relations parcours-énergie établies au préalable.

Dès que le rapport des masses est supérieur à 1/100 ou dès que la précision des mesures l'exige, il faut tenir compte du parcours effectué par le noyau de recul. Or, cela n'est pas toujours aisé à apprécier, faute de pouvoir distinguer sur chaque trajectoire la portion revenant à chacun des fragments, et de connaître les relations « parcours-énergie » pour les noyaux de numéro atomique quelconque dans le milieu considéré. En général, on mesure l'ensemble des deux trajectoires et on fait une « correction » théorique qui tient compte du recul du fragment lourd ; cette correction reste malgré tout assez imprécise par suite du manque de connaissances expérimentales sur les pouvoirs d'arrêt des milieux traversés par les noyaux lourds.

Le procédé d'effacement partiel, dont nous allons donner le principe, permet à la fois l'observation de l'origine de la transmutation, et la mesure précise des parcours moyens des deux fragments.

Principe du procédé d'effacement partiel. — Nous avons vu que pour rendre développable un grain cristallin de bromure d'argent contenu dans une émulsion photographique, il faut lui fournir une quantité d'énergie supérieure à une certaine valeur, qui est le seuil de développabilité. Nous avons vu également que, lorsqu'une particule chargée traverse un de ces grains elle lui cède une partie de son énergie cinétique. La perte d'énergie par grain, pour une particule donnée dont la charge reste constante est d'autant plus grande que la vitesse est plus faible. Pour des particules de différentes natures, la perte d'énergie par grain est d'autant plus grande que la particule est plus lourde et sa charge plus élevée.

Pour faire apparaître nettement le point de départ des deux particules, nous avons utilisé la remarque suivante : la perte d'énergie par grain étant inversement proportionnelle au carré de la vitesse, en faisant subir à l'image latente laissée par les particules dans l'émulsion un début d'effacement, on peut espérer amener les grains situés à l'origine au-dessous du seuil de développabilité, tandis que les autres resteront développables : la trace développée présentera alors un manque de grains, une « lacune », qui marquera l'origine de la transmutation.

Ce procédé n'est malheureusement pas applicable aux fragments de fission car, à partir de l'origine de la fission, le pouvoir ionisant de chaque fragment diminue, comme nous l'avons vu, par suite des captures d'électrons.

Il reste alors à choisir une technique suffisamment commode pour pouvoir limiter l'effacement aux seuls grains que l'on veut faire disparaître, sans effacer pour autant l'ensemble de la trajectoire. Nous avons utilisé le phénomène du « fading », évanouissement spontané des images latentes au cours du temps. Nous avons vu que ce phénomène est provoqué par l'oxygène de l'air qui, en présence d'humidité, arrache les électrons des germes de développement et amène peu à peu ces germes au-dessous du seuil de développement (18). Yagoda et Kaplan (50) avaient remarqué que cette oxydation est fortement accélérée si l'on place l'émulsion dans une atmosphère d'eau oxygénée.

Nous avons utilisé ce procédé, qui permet de régler à volonté le taux d'effacement désiré : on peut utiliser des concentrations plus ou moins grandes d'eau oxygénée, et prolonger plus ou moins longtemps le temps de séjour de l'émulsion dans l'atmosphère oxydante. On obtient alors une lacune qui a toutes les étendues depuis celles qui correspondent au manque de quelques grains jusqu'à la persistance des seules extrémités ou même la disparition totale des traces.

Nous avons également utilisé la vapeur d'eau saturante à 30°, qui agit moins brutalement que l'eau oxygénée, et qui permet un réglage plus sensible du taux d'effacement cherché.

Dispositif expérimental. — Les plaques, imprégnées de l'élément étudié sont irradiées, soit par des neutrons thermiques, soit par des rayons γ. Il est préférable d'irradier plusieurs plaques, et de leur faire subir des taux d'effacement différents, afin d'avoir à coup sûr une plaque favorable à des mesures précises. En effet, une lacune trop petite ne permet pas une détermination très sûre de l'origine ; on peut alors confondre cette lacune avec un défaut accidentel de grains ; une lacune trop grande prête à une indétermination sur l'emplacement exact de l'origine de la transmutation.

Le degré d'effacement dépend de la nature chimique de l'élément introduit dans l'émulsion. Nous avons vu que les imprégnations basiques ont pour effet de favoriser la formation de l'image latente, tandis que les imprégnations acides la rendent plus difficile. L'effacement partiel à faire subir à l'émulsion devra donc être d'autant plus énergique que le *p*H de la solution d'imprégnation a été plus élevé. Suivant le cas, on a donc avantage à utiliser l'eau oxygénée ou la vapeur d'eau ordinaire.

a) *Procédé à l'eau oxygénée.* — On utilise un dessiccateur ordinaire (fig. 12). Le compartiment inférieur reçoit une coupelle contenant l'eau oxygénée dont la concentration est choisie pour avoir le taux d'effacement nécessaire ; en général 20 ou 50 volumes sont convenables. Le compartiment supérieur, séparé du précédent par une plaque de porcelaine perforée, reçoit les émulsions. On retire les

plaques une par une, à intervalles réguliers. On les laisse à l'air libre, pendant une heure environ, pour laisser à l'oxygène le temps de se dégager, puis on développe suivant la méthode habituelle. Un ou deux essais permettent en général d'obtenir le taux d'effacement le plus favorable.

b) *Procédé à la vapeur d'eau.* — On place une série d'émulsions dans une étuve contenant de l'eau et maintenue à une température convenable (entre 25° et 35° C) (fig. 12 (*b*). Les émulsions sont retirées une par une à intervalles réguliers, puis développées toutes ensemble.

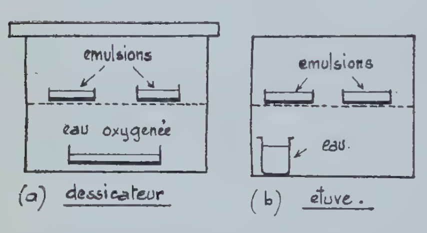


Fig. 12. — Dispositif expérimental pour effacement partiel.

Dans le procédé à l'eau oxygénée on dispose des deux variables : concentration de l'eau oxygénée et temps de séjour. Dans le procédé à la vapeur d'eau les deux variables sont la température et le temps de séjour. Dans l'eau oxygénée les temps de séjour s'échelonnent entre quelques minutes et une demi-heure. Dans la vapeur d'eau, on obtient des résultats équivalents pour des temps d'exposition variant entre une demi-heure et quelques heures.

Précision des mesures. — Les plaques développées sont examinées au microscope. On compare alors l'aspect des traces développées directement à celles qui ont subi un début d'effacement; on voit ainsi l'importance relative des parcours du noyau résiduel et de la particule émise. Pour pouvoir déterminer avec certitude l'origine de la transmutation, il est nécessaire que la lacune ait des dimensions de l'ordre de deux ou trois grains, de manière à ce qu'on ne risque pas d'attribuer à une fluctuation accidentelle de répartition des grains le rôle d'une lacune. Dans les cas douteux, on peut tenir compte des remarques suivantes :

a) à partir de l'origine de la transmutation se séparent deux trajectoires de particules de natures différentes : le noyau de recul a en général une trace très ionisante formée de grains pratiquement jointifs ; la particule émise la plus légère donne lieu à une ionisation plus faible ; les portions de trajectoires situées de part et d'autre de la lacune doivent donc avoir des caractères assez nettement différents ;

b) le long de chaque trajectoire à partir de l'origine de la transmutation, l'espacement des grains doit aller en diminuant : on doit donc constater que les grains sont de plus en plus nombreux et resserrés à mesure que l'on s'éloigne de l'emplacement de la lacune.

Il est nécessaire de mesurer les parcours séparés des deux fragments, à partir de l'emplacement présumé de l'origine de la transmutation, sur un grand nombre de traces. On élimine ainsi la possibi-

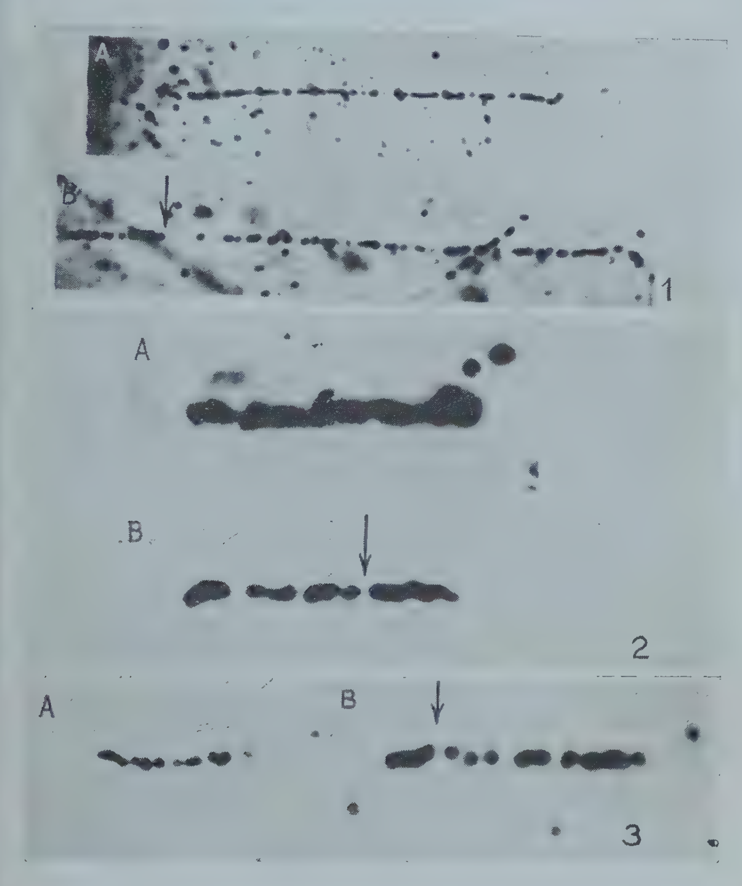


Fig. 13. — Transmutations du Lithium (1), du Bore (2) et de l'Azote (3) par les neutrons thermiques.

A : aspect au développement direct ; B : aspect après effacement partiel. La flèche indique l'origine de la transmutation.

lité d'erreurs accidentelles sur la détermination de l'origine. Il est possible aussi de répéter les mesures sur des plaques ayant subi des taux d'effacement différents, pour lesquelles la lacune est plus ou moins bien marquée ; et de cumuler les résultats ainsi obtenus. En tout état de cause, un peu d'entraînement permet toujours de déter-

miner avec certitude l'origine de la transmutation et de ne pas se laisser entraîner à de fausses interprétations.

La figure 13 représente les transmutations du bore, du lithium et de l'azote par des neutrons thermiques. Les clichés (*a*) représentent l'aspect des traces obtenues avec un développement normal, les clichés (*b*) l'aspect obtenu en faisant subir aux traces un effacement partiel avant développement. On distingue nettement, dans ce dernier cas, l'origine des transmutations et l'aspect bien différencié des deux sortes de trajectoires.

Ce procédé permet donc de mesurer directement les parcours respectifs des deux fragments formés par une réaction nucléaire, tout en les observant simultanément, et sans qu'aucun des deux ait eu à subir une absorption quelconque avant d être détecté. Il est possible de mesurer un nombre de traces suffisant pour obtenir le parcours moyen avec une bonne précision. Toutefois, l'existence d'une lacune de dimensions non négligeables à l'origine de la transmutation introduit un facteur supplémentaire de fluctuation dans les mesures.

Lorsque la transmutation conduit à deux particules de nature et de charges différentes, la trace de la particule la moins ionisante est la première à subir un début d'effacement, et quelquefois la seule, si la durée d'effacement est faible. Il convient donc de ne pas oublier que l'origine de la transmutation doit être prise *plus près de la trace la plus ionisante*, et non pas, comme on serait tenté de le faire au premier abord, au milieu de la lacune.

Nous allons voir à présent les résultats obtenus dans le cas des réactions (n, α) et (n, p) du lithium, du bore et de l'azote.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DES TRANSMUTATIONS DU BORE, DU LITHIUM ET DE L'AZOTE PAR LES NEUTRONS THERMIQUES A L'AIDE DU PROCÉDÉ D'EFFACEMENT PARTIEL

A. — *Lithium.*

La transmutation du lithium par les neutrons thermiques

$$Li_3^6 + n_0^1 \rightarrow He_2^4 + H_1^3$$

donne lieu à l'émission d'une particule α et d'un triton. La particule α joue ici le rôle du « noyau de recul » et l'énergie cinétique qu'elle absorbe est loin d'être négligeable. D'autre part, les pouvoirs ionisants de la particule α et du triton sont trop peu différents pour que les

deux trajectoires se différencient facilement au développement normal. Il s'agit donc d'une transmutation pour laquelle le procédé d'effacement partiel peut être utilisé avec profit.

C'est avec cette réaction que nous avons essayé pour la première fois le procédé pour nous rendre compte de la validité du principe (49). Nous avons procédé alors à un effacement assez brutal, donnant lieu à une lacune assez large pour qu'elle soit nettement visible. Nous avions fait sur cette plaque une statistique rapide en situant arbitrairement l'origine de la transmutation au milieu de la lacune. En répétant ces mesures sur d'autres plaques où la lacune était plus étroite, nous avons constaté que le triton s'effaçant plus vite que le rayon α, l'origine de la transmutation devait être, en fait, choisie au voisinage immédiat de la particule α. Nous avions donc, dans nos premières mesures, attribué un parcours trop long à la particule α. Nous avons recommencé une nouvelle série d'expériences et de mesures, en tenant compte de cette remarque.

Expérience et mesures. — Nous avons utilisé des plaques Ilford Nuclear Research type C2, 50 μ, imprégnées de lithium. Les neutrons thermiques étaient obtenus en ralentissant par la paraffine les neutrons rapides de la réaction (D + Be), fournis par le cyclotron du Collège de France.

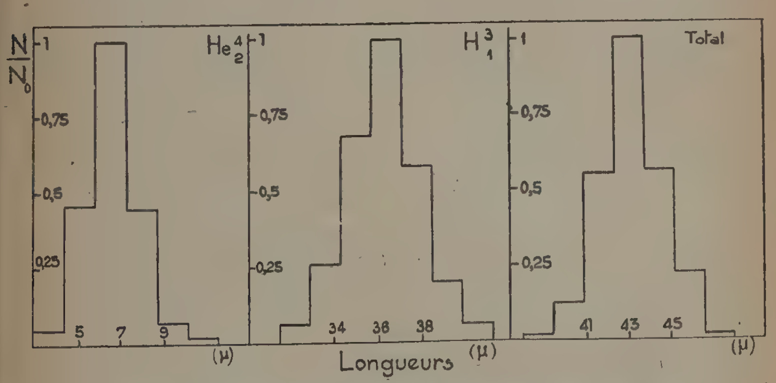


Fig. 14. — Réaction $Li^6(n, \alpha)H^3$. Parcours moyens des fragments séparés et de l'ensemble des deux fragments.

Les plaques irradiées par ces neutrons thermiques étaient placées dans le compartiment supérieur d'un dessiccateur contenant de l'eau oxygénée à 20 volumes. Après 30 minutes, elles étaient retirées, laissées à l'air libre pendant 15 minutes et développées à l'aide du révélateur ID 19 dilué à 20 o/o pendant 30 minutes.

Les mesures étaient faites en projetant sur un écran dépoli l'image de l'émulsion formée par un objectif à immersion de Zeiss, d'ouverture numérique 1,2 et un oculaire à projection. Le grossissement total était de l'ordre de 1 000 diamètres. Une autre série de mesures a été faite en utilisant un « Vickers Projection Microscope » donnant un grossissement total de 1 500. Les mesures n'ont porté que sur les traces horizontales. Les photographies de la figure 13 (1) montrent l'aspect des traces partiellement effacées.

La figure 14 montre la représentation statistique des longueurs mesurées. Sur chaque trace nous avons mesuré séparément la longueur totale, et les longueurs respectives de chacune des trajectoires. On peut voir que la dispersion des mesures est un peu plus faible pour le parcours total que pour chacun des parcours.

La première série de mesures (49) avait indiqué une légère dissymétrie de la courbe relative à H^3 ; cette dissymétrie ne s'est pas confirmée dans les mesures ultérieures faites avec des grossissements variés et sur différentes émulsions. Il semble donc que, dans les limites de pouvoir séparateur de l'émulsion utilisée, les tritons forment un rayonnement monoénergétique.

Nous obtenons, comme valeurs les plus probables des parcours moyens des deux particules [1] :

	Parcours moyen (μ)	Ecart quadratique moyen (μ)	Coefficient de fluctuation
He_2^4	$6,7 \pm 0,2$	1,2	0,2
H_1^3	$36,3 \pm 0,2$	1,8	0,15
$He_2^4 + H_1^3$ . . .	$43,0 \pm 0,15$	1,2	0,06

Mortier et Vermaesen (51) ont mis au point un procédé particulier de sous-développement qui leur a permis de différencier nettement

[1] Les mesures précédentes étaient faites par comparaison avec des rayonnements d'énergie connue, et l'erreur indiquée correspond à la déviation standard de la courbe. Dans les mesures qui vont suivre, l'erreur indiquée comprend en outre les erreurs dues à l'étalonnage du microscope et aux fluctuations de compositions des émulsions.

l'aspect des traces de particules α de celles des tritons dans les émulsions photographiques. Les mesures qu'ils ont faites sur les parcours moyens de He_2^4 et H_1^3, 6,56 μ et 36,77 μ, sont en bon accord avec celles indiquées ici, aux erreurs expérimentales près.

Le rapport des parcours des deux particules est de 5,4, d'après nos mesures, de 5,6 d'après celles de Mortier et Vermaesen, soit, en prenant la moyenne de ces deux valeurs, 5,5 ± 0,1.

B. — *Bore.*

La transmutation du bore par les neutrons thermiques

$$B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow He_2^4 + Li_3^{7*}$$

donne lieu à l'émission d'une particule α et à la formation de lithium dans l'état excité de 478 keV (53). Là aussi, le noyau de lithium en recul absorbe une fraction importante de l'énergie cinétique et les pouvoirs ionisants de He_2^4 et de Li_3^7 sont trop peu différents pour qu'on puisse les distinguer au développement normal.

L'apparition d'une lacune à l'origine de la transmutation est rendue plus difficile pour deux raisons : d'une part, les émulsions imprégnées de bore ont été plongées dans une solution de *p*H 9 et résistent mieux aux agents d'oxydation et, d'autre part, la particule α et le lithium ont des énergies cinétiques faibles et des pouvoirs ionisants élevés. Nous avons dû utiliser une atmosphère très oxydante pour obtenir la séparation des deux traces.

Les neutrons thermiques, comme dans le cas du lithium, étaient obtenus par ralentissement dans la paraffine des neutrons rapides de la réaction (D + Be) fournis par le cyclotron du Collège de France. Après l'irradiation, les plaques étaient placées pendant 20 à 40 minutes dans l'atmosphère surmontant de l'eau oxygénée à 50 volumes. Elles étaient ensuite développées 20 minutes à 18° C, dans le révélateur ID 19 dilué à 20 o/o.

La photographie de la figure 13 (2) montre l'aspect des traces ainsi obtenues : on voit apparaître nettement la séparation des deux traces.

Les mesures ont été faites sur des plaques ayant subi des degrés d'effacement différents, avec des grossissements variables. Nous avons utilisé le « Vickers Projection Microscope » muni d'un objectif à immersion d'ouverture numérique 1,2. Le grossissement total était de l'ordre de 1 500 à 2 000 diamètres. Seules les traces strictement horizontales ont été mesurées.

La figure 15 représente la répartition statistique des longueurs

mesurées pour chacun des fragments, et pour l'ensemble des deux trajectoires. On peut remarquer que la courbe de répartition de la longueur totale des deux fragments (fig. 15, *c*) présente une faible dissymétrie du côté du long parcours. Or, s'il y a de nombreuses causes fortuites qui peuvent entraîner un excès de trajectoires raccourcies, il y en a beaucoup moins pouvant entraîner un excès de trajectoires trop longues. D'autre part, les travaux de Boggild (48) et de Gilbert (53) ont montré que dans 93 o/o des cas la transmutation du bore conduit à la formation de Li^7 dans l'état excité de 478 keV et dans 7 o/o des cas à la formation de Li^7 dans l'état fondamental. Il

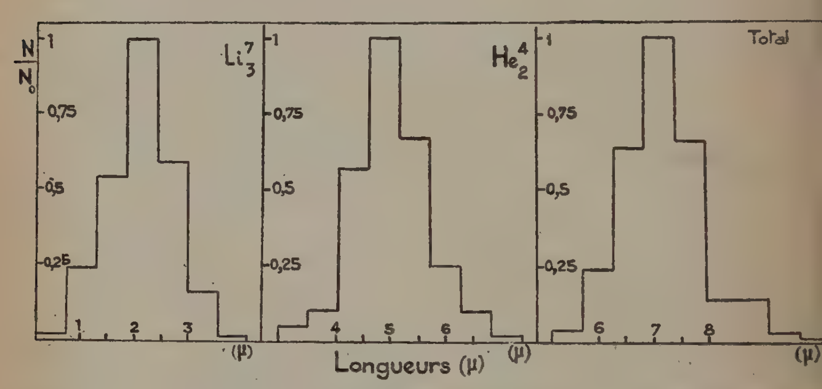


Fig. 15. — Réaction $B^{10}(n, \alpha)Li^7$. Parcours moyens des fragments séparés et de l'ensemble des deux fragments.

est donc possible d'attribuer le petit nombre de traces longues en excès à la production de lithium dans l'état fondamental. La mise en évidence de cette formation, avec une aussi faible probabilité et un écart de 500 keV entre les deux états est à la limite du pouvoir séparateur de l'émulsion. Les valeurs les plus probables des parcours moyens des deux fragments sont indiquées dans le tableau de la page suivante.

Le rapport des parcours des deux particules est de 2,2 dans l'état excité et de 2,3 dans l'état fondamental. *Ce rapport est très supérieur à celui admis par Boggild* (48) *et par Gilbert* (53) qui est de l'ordre de 1,7. Nous verrons plus loin quelle importance a ce résultat en ce qui concerne la détermination du parcours dans l'air de la particule α émise dans la désintégration du bore.

		Parcours moyen (μ)	Ecart quadratique moyen (μ)	Coefficient de fluctuation
Etat excité	He_2^4	5,0 ± 0,2	0,3	0,4
	Li_3^7	2,2 ± 0,2	0,5	0,2
	Parcours total	7,2 ± 0,1	0,4	0,1
Etat fondamental	He_2^4	(6,1 ± 0,4)	»	»
	Li_3^7	(2,6 ± 0,4)	»	»
	Parcours total	(8,7 ± 0,2)	»	»

C. — *Azote.*

La transmutation de l'azote par les neutrons thermiques

$$N_7^{14} + n_0^1 \rightarrow C_6^{14} + H_1^1$$

donne lieu à l'émission d'un proton de faible énergie et à la formation d'un noyau de carbone dont le recul n'est pas négligeable.

La gélatine de l'émulsion photographique contient par elle-même un très grand nombre de noyaux d'azote et il suffit d'exposer aux neutrons rapides une émulsion vierge pour y enregistrer les traces de transmutation de l'azote. Mais la section efficace de la réaction $N^{14}(n, p)C^{14}$ étant très inférieure à celle des réactions $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ et $Li^6(n, \alpha)H^3$, il est nécessaire que l'émulsion reçoive un nombre beaucoup plus grand de neutrons pour obtenir une densité convenable de traces de transmutations.

Si l'on utilise des neutrons thermiques obtenus par ralentissement dans la paraffine de neutrons rapides, il existe une proportion non négligeable de neutrons non thermiques en équilibre avec les neutrons lents. Dans ces conditions, les protons projetés deviennent trop nombreux, et rendent très difficile l'observation des protons de transmutations à faible section efficace.

Fort heureusement, nous disposons à présent des neutrons thermiques fournis par la pile de Châtillon. A une certaine distance de la cuve, le faisceau de neutrons émis ne contient qu'une proportion infime de neutrons rapides. Les neutrons de la réaction (D + Be) ralentis par 20 cm. de paraffine donnent lieu, dans les émulsions, à environ un proton projeté pour deux traces de transmutation d'azote, les neutrons enregistrés par les mêmes émulsions dans la pile à uranium de Châtillon enregistrent moins d'un proton projeté pour mille transmutations.

Résultats. — Nous avons utilisé des plaques Ilford, Nuclear Research, type E1, 100 μ, qui ont reçu une densité de 10^{10} neutrons par centimètre carré. Les émulsions E1 ont été utilisées en raison de leur faible sensibilité au rayonnement γ émis par la pile. Ces émulsions, à grain très fin, sont relativement moins stables que celles du type C2, et il a suffi de les placer pendant 10 minutes dans une étuve contenant de la vapeur d'eau à 30° C pour faire apparaître une séparation nette entre la trace de recul du carbone et celle du proton émis. La figure 13, *b* montre l'aspect des traces ainsi obtenues.

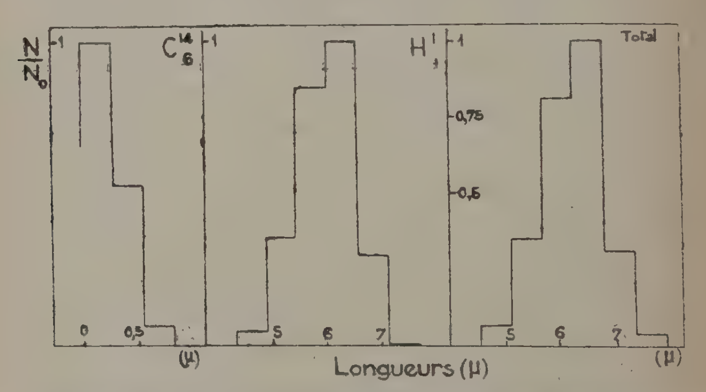


Fig. 16. — Réaction $N^{14}(n, p)C^{14}$. Parcours moyens des fragments séparés et de l'ensemble des deux fragments.

Les mesures ont été faites à l'aide du Vickers Projection Microscope, objectif à immersion d'ouverture numérique 1,2. L'ensemble donnait un grossissement de l'ordre de 2 000. Les mesures ont porté sur les traces strictement horizontales. La figure 16 donne la répartition statistique des longueurs mesurées. Le pouvoir ionisant du proton et du carbone étant très différent, l'origine de la transmutation apparaissait sans ambiguïté. La dispersion des mesures est alors du même ordre de grandeur pour le parcours total et pour le parcours

séparé des deux fragments. Les courbes sont du type de Gauss, sans dissymétrie aucune.

Les valeurs les plus probables des parcours moyens sont les suivantes :

	Parcours moyen (μ)	Ecart quadratique moyen (μ)	Coefficient de fluctuation
H_1^1	6,1 ± 0,15	0,5	0,09
C^{14}	0,3 ± 0,2	0,2	0,2
Total	6,4 ± 0,15	0,5	0,08

Le rapport des parcours des deux particules est ici de 19,6. Cüer (54) a mesuré le parcours total des deux fragments dans une émulsion spécialement riche en azote et de pouvoir d'arrêt un peu différent des émulsions ordinaires. Les résultats obtenus sont en bon accord avec notre détermination du parcours total.

Compte tenu de la différence des pouvoirs d'arrêt, la correction faite pour tenir compte du recul du noyau de carbone, calculée d'après les courbes de Wrenshall (55), conduit à une valeur plus faible que celle que nous avons déterminée expérimentalement. Toutefois, le parcours du carbone ne peut être ici déterminé avec une grande précision car il est de l'ordre de 1 ou 2 grains, et les fluctuations dues aux dimensions des grains deviennent beaucoup trop importantes dans ce domaine pour qu'on puisse obtenir des valeurs précises de parcours du noyau de recul. L'effacement partiel permet cependant d'avoir sans ambiguïté le parcours moyen du proton.

D. — *Calcul des énergies de réaction et des énergies cinétiques des particules émises.*

Le procédé d'effacement partiel nous a permis de mesurer avec précision les parcours des particules α, des protons et des tritons émis dans les trois réactions :

$$\begin{cases} Li_3^6 + n_0^1 \rightarrow He_2^4 + H_1^3 + Q_1 & (1) \\ B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow Li_3^7 + He_2^4 + Q_2 & (2) \\ N_7^{14} + n_0^1 \rightarrow C_6^{14} + H_1^1 + Q_3 & (3) \end{cases}$$

Il s'agit de noyaux légers, pour lesquels on dispose de déterminations précises des masses, obtenues au spectrographe de masse. On peut donc calculer les bilans énergétiques $Q_1 Q_2 Q_3$ de ces trois réactions, et en déduire les énergies cinétiques respectives des différents noyaux.

Nous avons utilisé les données les plus précises actuellement connues sur les masses des noyaux légers contenues dans le rapport de Bainbridge au 7e Congrès Solvay, 1947 (56). Depuis la publication de ce rapport, il a été procédé à de nouvelles déterminations de la différence de masse entre neutron et proton (57), qui conduisent à une masse du neutron légèrement différente de celle indiquée par Bainbridge. Nous avons donc calculé les valeurs de $Q_1 Q_2 Q_3$ en tenant compte de cette nouvelle valeur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° *Réaction* $Li^6(n, \alpha)H^3$. — En utilisant les valeurs des masses de Bainbridge (56), celles contenues dans les nouvelles tables de Mattauch-Flammersfeld (59) et la nouvelle détermination de la différence de masse entre neutron et proton (57), on peut obtenir pour les valeurs de l'énergie de réaction Q_1 six valeurs distinctes, concordantes dans la mesure des erreurs expérimentales. Nous avons adopté la moyenne arithmétique de ces valeurs :

$$Q_1 = 4{,}77 \pm 0{,}15 \text{ MeV}$$

L'énergie cinétique emportée par les deux fragments dans la transmutation serait donc respectivement :

$$E_\alpha = \frac{3}{7} Q_1 = 2{,}04 \pm 0{,}07 \text{ MeV}$$

$$E_{H3} = \frac{4}{7} Q_1 = 2{,}73 \pm 0{,}07 \text{ MeV}$$

2° *Réaction* $B^{10}(n, \alpha)Li^7$. — La même méthode nous a permis d'obtenir pour l'énergie Q_2 de la transmutation $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ dans l'état fondamental six valeurs concordantes dans la mesure des erreurs expérimentales dont la moyenne arithmétique est :

$$Q_2 = 2{,}83 \pm 0{,}15 \text{ MeV}$$

Les énergies cinétiques des fragments sont respectivement :

$$E_\alpha = \frac{7}{11}\, 2{,}83 = 1{,}80 \pm 0{,}07 \text{ MeV}$$
$$E_{Li} = \frac{4}{11}\, 2{,}83 = 1{,}03 \pm 0{,}07 \text{ MeV}$$

3° *Réaction* $B^{10}(n, \alpha)Li^{7*}$. — On sait que dans 93 o/o des cas (47) (53), la transmutation du bore par les neutrons thermiques conduit à la formation du lithium dans l'état excité de 0,478 MeV. L'énergie correspondant à ce niveau a fait l'objet de mesures concordantes et précises (52) :

$$E = 0{,}478 \pm 0{,}011 \text{ MeV}.$$

On obtient alors :

$$Q'_2 = Q_2 - E = 2{,}35 \pm 0{,}15 \text{ MeV}$$

et pour chaque fragment :

$$E_\alpha = 1{,}50 \pm 0{,}09 \text{ MeV}$$
$$E_{Li^*} = 0{,}85 \pm 0{,}09 \text{ MeV}$$

4° *Réaction* $N^{14}(n, p)C^{14}$. — La masse de C^{14} n'étant pas déterminée avec une précision suffisante nous avons établi l'énergie de réaction Q_3 à l'aide du cycle :

$$N_7^{14} + n_0^1 = C_6^{14} + H_1^1 + Q_3$$
$$C_6^{14} = N_7^{14} + E_\beta$$

qui donne : $$Q_3 = [n_1^0 - H_1^1] - E_\beta.$$

On obtient alors (56) (57) (59) (60) :

$$Q_3 = 0{,}62 \pm 0{,}05 \text{ MeV}$$

ce qui donne pour l'énergie cinétique respective des fragments :

$$E_H = \frac{14}{15} Q_3 = 0{,}58 \pm 0{,}02 \text{ MeV}$$
$$E_C = \frac{1}{15} Q_3 = 0{,}04 \pm 0{,}02 \text{ MeV}$$

Connaissant les parcours moyens et les énergies cinétiques des particules résultant des trois transmutations étudiées, nous sommes maintenant en mesure d'établir les relations parcours-énergie relatives aux émulsions nucléaires pour les énergies faibles et de discuter de la validité des relations relatives à l'air.

CHAPITRE IX

RELATIONS PARCOURS-ÉNERGIE DANS LES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES

Pour les protons d'énergie supérieure à 1 MeV, la relation entre le parcours dans l'émulsion et l'énergie a été établie par Lattes, Fowler et Cüer (61). Nos mesures permettent de préciser la région comprise entre 0,4 et 1 MeV. Pour les rayons α d'énergie supérieure à 4 MeV, on dispose de plusieurs étalonnages : ceux de Tsien-San-Tsian, Chastel, Faraggi et Vigneron (4), de Lattes, Fowler et Cüer (61) et de Green et Livesey (64). A propos de la mesure des rayons α du thorium, nous avons, dans le présent travail, mesuré à nouveau les parcours de UI, UII, Po, compris entre 4 et 6 MeV. Ces différentes déterminations, faites avec différentes plaques, donnent des résultats concordants à 5 o/o près.

Il est bien évident que d'une série de plaques à une autre de petites variations de composition peuvent se produire ; l'introduction d'un élément étranger par imprégnation peut modifier plus ou moins le pouvoir de ralentissement de l'émulsion ; d'autre part, la mesure de chaque parcours est faite par un observateur, avec un microscope donné, en unités arbitraires ; pour transformer la valeur ainsi obtenue en unités rationnelles du système métrique, il est nécessaire de faire intervenir l'équivalence en microns de ces unités arbitraires, ce qui introduit une erreur supplémentaire, qui peut atteindre, ou même dépasser, l'erreur due à la fluctuation des mesures. L'ensemble de ces faits a pour conséquence que, bien qu'une mesure isolée permette la mesure d'un parcours à 1 o/o près, le résultat obtenu ne peut être considéré comme reproductible qu'avec une précision de l'ordre de 5 o/o.

Il est donc possible de dire qu'avec une marge d'environ 5 o/o il existe pour chaque type de particule une courbe unique énergie-parcours valable pour toutes les émulsions. Nous allons examiner successivement la courbe relative aux rayons α et celle relative aux protons. Nous pouvons également établir quelques relations pour les noyaux Li^7 et C^{14}.

Particules α.

A. ENERGIES INFÉRIEURES A 2 MeV. — En rassemblant les résultats expérimentaux obtenus dans les émulsions par le procédé d'effacement partiel, et les calculs des énergies cinétiques correspondantes, nous pouvons obtenir des relations entre le parcours et l'énergie des particules α. Toutes ces énergies sont comprises entre 1 et 2 MeV.

Les réactions $Li^6(n, \alpha)H^3$ et $B^{10}(n, \alpha)Li^{7*}$ nous fournissent deux relations bien déterminées. La réaction $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ donne une indication moins précise. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant:

Réaction	Energie (MeV)	Parcours (μ)
$Li^6(n, \alpha)H_1^3$	2,04 ± 0,07	6,7 ± 0,15
$B^{10}(n, \alpha)Li^7$	1,80 ± 0,07	(6,1 ± 0,3)
$B^{10}(n, \alpha)Li^{7*}$	1,50 ± 0,09	5,0 ± 0,2

B. ENERGIES COMPRISES ENTRE 2 ET 4 MeV. — En ce qui concerne les particules α, il n'existe pas de déterminations précises dans les énergies comprises entre 2 et 4 MeV.

Les seuls rayonnements α connus émis par des radioéléments naturels et d'énergie inférieure à 4 MeV sont le thorium et le samarium. Pour ces deux radioéléments, la période est très longue, et les rayons α émis ont un faible parcours. Il en résulte qu'il n'existe pas de mesure absolue précise de l'énergie de ces rayonnements, et qu'il n'est pas possible de les utiliser pour étalonner les plaques.

Ne disposant pas de la possibilité de provoquer des transmutations fournissant des rayons α monocinétiques d'énergie comprise entre 2 et 4 MeV, nous avons utilisé l'absorption de rayons α naturels par des écrans d'épaisseur connue.

Le dispositif expérimental était le suivant :

Une source mince de polonium émet des rayons α canalisés par une fente étroite. Ces rayons α traversent normalement une feuille mince d'aluminium et sont reçus dans l'émulsion sous incidence rasante. L'ensemble est maintenu dans le vide. En faisant varier l'épaisseur de l'écran d'aluminium, on peut faire varier l'énergie des rayons α reçus dans la plaque, et mesurer leurs parcours. D'autre part, on peut calculer l'absorption des rayons α dans la couche d'alu-

minium, et en déduire l'énergie qui leur reste au moment où ils pénètrent dans l'émulsion.

Les résultats ainsi obtenus sont moins précis que ceux que donnent les rayonnements non absorbés. En effet, la traversée de l'écran introduit une fluctuation en énergie du faisceau de rayons α, fluctuation d'autant plus grande que le parcours dans le métal est plus grand et l'énergie restante plus faible. Il en résulte une dispersion plus grande des mesures de parcours dans l'émulsion, et une moins bonne précision sur la mesure du parcours moyen. D'autre part, le calcul de la perte d'énergie des rayons à travers l'aluminium introduit une erreur supplémentaire. Nous avons utilisé les valeurs du pouvoir de ralentissement atomique données par Livingstone et Bethe (8), et basées sur les expériences de Rosenblum (63). En définitive, les résultats obtenus sont les suivants :

Masse superficielle de l'écran (mg./cm²)	Energies des rayons α à la sortie de l'écran (MeV)	Parcours moyen dans l'émulsion (μ)
0	5,298 ± 0,001	22,0 ± 0,2
0,98 ± 0,15	4,71 ± 0,1	19,0 ± 0,2
2,20 ± 0,15	3,85 ± 0,1	14,2 ± 0,2
3,03 ± 0,15	3,20 ± 0,1	11,4 ± 0,2
4,17 ± 0,15	2,15 ± 0,1	7,2 ± 0,2
5,15 ± 0,15	0,95 ± 0,1	3,5 ± 0,2

C. Energies supérieures a 4 MeV. — Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, au delà de 4 MeV il existe plusieurs déterminations concordantes de la courbe parcours-énergie. Les énergies des rayons α émis par les radioéléments naturels ont été déterminées, indépendamment des mesures de parcours, par la méthode de déviation magnétique de Rosenblum. Les parcours dans les émulsions sont connus par les mesures faites au chapitre IV et par plusieurs autres déterminations (4) (23) (61) (62).

Forme générale de la courbe. — La figure 17 montre la variation de l'énergie des particules α d'énergie supérieure à 12 MeV en fonc-

tion de leur parcours dans les émulsions nucléaires. Pour les énergies supérieures à 4 MeV, nous avons pris comme parcours dans l'émulsion, la moyenne des différentes déterminations.

On peut voir que, pour les énergies supérieures à 3,5 MeV et inférieures à 2,5 MeV, il y a une bonne concordance entre les valeurs obtenues par ralentissement, et les valeurs obtenues par ailleurs, soit

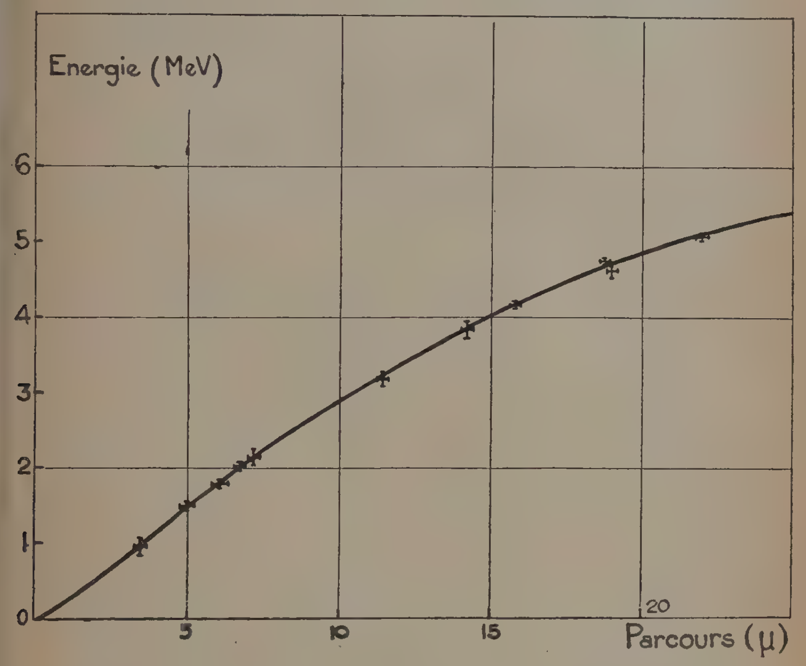


Fig. 17. — Relation entre le parcours et l'énergie des particules α.

par l'émission de radioéléments naturels, soit par les transmutations par neutrons. On peut en conclure que les différentes portions de courbes, obtenues par les différentes méthodes, concordent parfaitement pour former une courbe continue.

Cette courbe peut servir de courbe d'étalonnage pour toutes les émulsions nucléaires, avec une précision de l'ordre de 5 o/o. On peut obtenir une précision plus grande sur la mesure d'une énergie déterminée, à condition de procéder à l'étalonnage de l'émulsion même que l'on utilise, ainsi que nous l'avons fait pour le rayonnement α du thorium.

Protons.

a) Energies inférieures a 1 MeV. — Les réactions $Li_3^6(n, \alpha)H_1^3$ et $N^{14}(n, p)C^{14}$ nous donnent deux points de la courbe parcours-énergie relative aux protons.

En effet, il est facile de remarquer, d'après la loi de ralentissement de Bethe-Bloch que l'énergie E d'un proton de parcours R est égale au tiers de l'énergie du triton de parcours 3R. Nous avons vu qu'un triton de 36,3 μ a une énergie de 2,73 MeV. Nous en déduisons qu'un proton de 12,1 μ a une énergie de 0,91 MeV.

Nous obtenons les deux équivalences suivantes :

Réaction	Energie (MeV)	Parcours (μ)
$Li^6(n, \alpha)H_1^3$	0,91 ± 0,02	12,1 ± 0,06
$N^{14}(n, p)C^{14}$	0,58 ± 0,02	6,1 ± 0,15

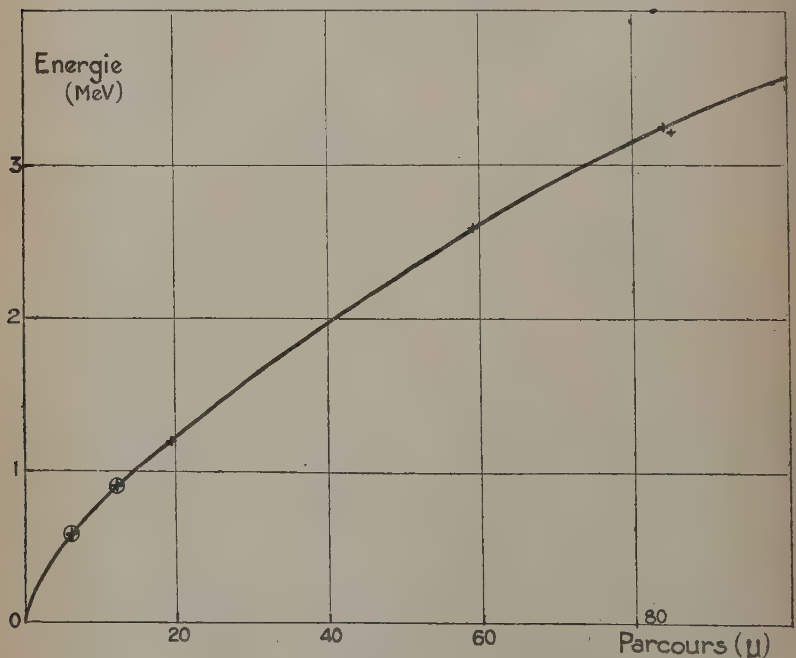


Fig. 18. — Relation entre le parcours et l'énergie des protons.

b) ÉNERGIES SUPÉRIEURES A 1 MeV. — La courbe parcours-énergie pour les protons d'énergie supérieure à 1 MeV a été établie avec soin par les expériences de Lattes, Fowler et Cüer (61).

La figure 18 représente l'ensemble de la courbe. Les nouveaux points déterminés par nous sont représentés par des croix cerclées. Les deux fragments de courbe se raccordent de façon continue. Il serait souhaitable de pouvoir préciser quelques points entre 1,5 et 2,5 MeV. La précision de cette courbe, pour des plaques d'origines diverses, est de l'ordre de 5 o/o.

Autres particules chargées. — Les réactions étudiées nous permettent d'établir quelques relations expérimentales entre le parcours et l'énergie ; pour les noyaux de tritium, de lithium et de carbone. Elles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Noyau	Energie (MeV)	Parcours (μ)
Tritium	2,73 ± 0,07	36,3 ± 0,15
Lithium	0,85 ± 0,09	2,2 ± 0,2
Carbone	0,04 ± 0,02	0,3 ± 0,2

CHAPITRE X

VALIDITÉ DES RELATIONS PARCOURS-ÉNERGIE RELATIVES A L'AIR

Nous sommes maintenant en état de discuter du problème posé au chapitre VI et de juger s'il y a lieu de mettre en doute la validité des relations parcours-énergie relatives à l'air dans le domaine des faibles énergies Nous verrons ainsi qu'il n'est pas nécessaire de retenir la suggestion de Jesse et Saudauskis, et qu'il ne semble pas justifié d'admettre qu'il y ait proportionnalité entre l'énergie d'une particule et l'ionisation qu'elle produit dans l'argon plutôt qu'avec l'ionisation produite dans l'air.

Nous avons remarqué, à propos de la transmutation du bore, que le rapport expérimental du parcours est très supérieur à celui admis par Boggild (48) et Gilbert (53). C'est dans cette différence que réside sans doute le nœud des contradictions observées. Pour cela nous

étudierons avec quelques détails les mesures faites sur la transmutation du bore par les neutrons lents. Nous verrons ensuite que les mesures faites sur le lithium ayant été faites par rapport au bore, se trouvent liées aux mêmes erreurs. D'autres arguments, tirés de l'étude du parcours du samarium et de la transmutation de l'azote, nous permettront d'établir qu'il n'existe aucun fait certain permettant de mettre en doute la validité de la courbe de Livingstone et Bethe. Il semble au contraire qu'à mesure que les mesures de masses deviennent plus précises, l'accord entre les parcours mesurés et les parcours indiqués par les relations parcours-énergie devienne meilleur.

A. Cas du bore. — Il existe un assez grand nombre d'études expérimentales des particules émises dans la transmutation du bore. Elles ne sont pas très concordantes. Les mesures faites à partir de cibles solides permettent d'obtenir les parcours de la particule α et du lithium séparément, mais il y a une forte absorption dans la source et on obtient seulement des parcours extrapolés peu précis (64). Des mesures de parcours total faites avec des cibles gazeuses ont permis de déterminer la somme des deux parcours d'une manière satisfaisante (65). Pour obtenir à partir de la mesure du parcours total, les parcours des deux fragments, deux procédés ont été utilisés :

a) Bower, Bretcher et Gilbert (65) ont obtenu des clichés Wilson du parcours total des deux fragments qu'ils ont soumis à l'analyse d'un microphotomètre ; une discontinuité du noircissement apparaîtrait alors au niveau de la séparation des deux trajectoires. Ils ont ainsi pu analyser vingt traces et obtenir comme rapport des deux parcours 1,62.

b) Boggild (48) a également étudié à la chambre de Wilson la transmutation du fluorure de bore gazeux ; il n'a pu observer la discontinuité signalée par Bower, Bretcher et Gilbert. Il a déduit le rapport des deux parcours de considérations semi-empiriques sur le parcours probable du fragment de lithium, en admettant la relation de Blackett (42) :

$$R_v = kMZ^{-1/2}f(v)$$

où M est la masse du noyau émis, Z sa charge, R son parcours et $f(v)$ une fonction de la vitesse. On peut alors déduire le parcours d'un noyau de lithium de celui d'une particule α de même vitesse. On obtient comme rapport probable des deux parcours 1,7. Ce chiffre est confirmé par l'observation de cinq transmutations obtenues à partir d'une couche très mince de bore disposée au centre de la chambre de Wilson.

Si l'on admet comme rapport des parcours des deux fragments les chiffres ainsi déterminés, on obtient comme parcours dans l'air des particules α des chiffres compris entre 0,71 cm. (Boggild) et 0,77 cm.

(Gilbert), en désaccord avec le chiffre de 0,80 cm. indiqué par la courbe de Livingstone et Holloway pour des particules α de 1,50 MeV.

Or, le procédé d'effacement partiel nous a permis de mesurer les parcours séparés des deux fragments, sur 250 trajectoires, avec une précision nettement supérieure aux deux procédés exposés plus haut. *Le rapport expérimental des deux parcours, que l'on peut déduire de nos mesures est de 2,2*, c'est-à-dire, très nettement supérieur au chiffre théorique. Si l'on adopte cette valeur, on peut déduire des mesures expérimentales du parcours total des deux fragments dans la chambre de Wilson un parcours α de l'ordre de 0,82 cm. en accord avec la courbe de Livingstone et Holloway, dans la limite des erreurs expérimentales.

Si l'on se rapporte alors aux déterminations plus anciennes faites avec des cibles épaisses et qui concernent les parcours extrapolés des deux particules, on trouve comme rapport des parcours extrapolés des deux fragments (64) :

Walen	2,8
Rotblat. . . .	2,2
Funfer	2,15

en accord avec notre détermination portant sur les parcours moyens.

Il ne nous semble pas légitime, en tout état de cause, de mettre en doute la courbe parcours-énergie relative aux particules α dans l'air sur le seul argument d'un désaccord avec les résultats des mesures faites sur la transmutation du bore. Au contraire, les résultats obtenus dans les émulsions semblent en bon accord avec cette courbe.

Le fait que le rapport des parcours des deux fragments soit 2,2 et non pas 1,7 implique qu'on ne peut transposer automatiquement la courbe relative au parcours des rayons α pour former celle qui est relative aux noyaux de lithium. Il convient de rappeler qu'aux faibles énergies, deux causes provoquent le ralentissement d'une particule chargée dans un milieu matériel : d'une part, le freinage dû aux électrons du milieu, qu'on peut calculer par la relation de Bethe-Bloch et, d'autre part, la capture et la perte d'électron par le noyau en mouvement, qui dépend de la charge de ce noyau. Les expériences de Blackett (8) ont montré que pour passer des particules α aux protons, le phénomène de capture et de perte d'électrons introduit un décalage entre les deux courbes, et qu'il est possible de passer, à vitesse égale, des parcours des particules α à celle des protons par la relation :

$$R(p, v) = R(\alpha, v) - 0,2 \text{ cm.}$$

Nos expériences permettent d'établir une relation analogue entre les particules α et les noyaux de lithium :

$$R(Li, v) = R(\alpha, v) - 0{,}05 \text{ cm.}$$

Il serait extrêmement souhaitable de reprendre l'étude de la réaction $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ à la chambre de Wilson en utilisant la méthode de la couche mince employée par Boggild (48) et qu'il n'a pu malheureusement utiliser que pour quelques transmutations. L'observation d'un plus grand nombre de transmutations permettrait une nouvelle détermination expérimentale du rapport des parcours.

B. Cas du lithium. — Comme dans le cas du bore, les mesures ont porté principalement sur la totalité des deux parcours (66). ou sur les parcours extrapolés des deux fragments (67). En raison du manque de données très valables sur la masse exacte de Li_3^6, la comparaison des énergies déduites des parcours et des énergies déduites des masses ne pouvait guère donner lieu à des confrontations certaines.

Boggild et Minnehagen (57) ont pu mesurer les parcours moyens des deux particules en utilisant un film très mince d'oxyde de lithium déposé sur une mince feuille d'or tendue au centre d'une chambre de Wilson. Ils trouvent alors pour le parcours moyen de la particule α 1,04 ± 0,02 cm. ; cette valeur conduirait d'après la courbe parcours-énergie dans l'air, à un bilan énergétique de 4,56 MeV, chiffre nettement inférieur à celui qu'on déduit des valeurs les plus probables des masses 4,77 MeV.

Il n'est pas impossible que ce désaccord provienne de l'étalonnage du pouvoir d'arrêt de la chambre ayant servi à la mesure de ce parcours : en effet les auteurs ont utilisé comme référence le parcours total de transmutations du bore, mesuré par Boggild dans un travail antérieur, et établi par comparaison avec le parcours des particules α du polonium. Or, Gilbert (44) a fait remarquer que le pouvoir d'arrêt du mélange gazeux contenu dans la chambre varie avec l'énergie, et qu'il y a lieu de tenir compte de cette correction lorsqu'on passe du polonium (5,3 MeV) aux particules α émises par la désintégration du bore (1,5 MeV). On obtient alors comme parcours total pour le bore 12,5 mm. tandis que Boggild estime ce parcours à 11,5 mm. Si l'on prend la moyenne de ces deux valeurs, soit 12 mm., le parcours de la particule α de transmutation du lithium devient 1,08 mm. et l'energie de la réaction deduite de la courbe parcours-énergie dans l'air devient 4,71 MeV, en accord avec la théorie dans la limite des erreurs d'expérience.

De plus, on peut remarquer que le rapport des parcours des deux particules mesuré ici directement est de 5,7 avec les chiffres mêmes

de Boggild et Minnehagen, de 5,5 si l'on fait la correction du pouvoir d'arrêt. On obtient alors un excellent accord avec les résultats obtenus par nous-même et par Mortier et Vermaesen (51) à l'aide des émulsions nucléaires : 5,4 et 5,6.

On n'observe donc pas de contradiction flagrante entre les mesures relatives à la réaction $Li^6(n, \alpha)H^3$ et la courbe de Holloway-Livingstone-Bethe.

C. Cas du samarium. — Un troisième argument peut être invoqué en faveur de la courbe parcours-énergie relative à l'air : il est relatif aux parcours respectifs dans l'air et dans les émulsions nucléaires des particules α émises par le samarium.

Le parcours dans l'air des particules α du samarium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux concordants. D'après ceux-ci on attribue à ce parcours la valeur (1) :

$$1,13 \pm 0,02 \text{ cm.}$$

Le parcours dans les émulsions spéciales pour recherches nucléaires, déterminé par trois groupes distincts d'expérimentateurs (27) peut être fixé à :

$$7,0 \pm 0,05 \ \mu.$$

La courbe « parcours dans l'émulsion-énergie » que nous avons établie dans ce travail est particulièrement précise dans la région comprise entre 5 et 8 μ. Nous en déduisons pour l'énergie des rayons α du samarium la valeur :

$$2,10 \pm 0,03 \text{ MeV.}$$

La courbe de Holloway-Livingstone-Bethe donne comme parcours dans l'air pour une particule α d'énergie 2,10 MeV 1,12 cm., en excellent accord avec l'expérience. Les mesures de Jesse et Sadauskis indiquent 2,18 MeV si l'on admet la proportionnalité énergie-ionisation pour l'argon, 2,07 MeV si l'on admet cette proportionnalité pour l'air. Le résultat obtenu ici semble s'accorder mieux avec l'hypothèse de proportionnalité pour l'air que pour l'argon, contrairement à l'opinion des auteurs.

D. Derniers arguments. — En dernier lieu, il convient de mentionner que Clark et Bartholomew (45) ont fait le bilan de dix réactions nucléaires donnant lieu à l'émission de protons d'énergie connue et dont on a mesuré le parcours moyen. L'ensemble des relations parcours-énergie ainsi obtenues est en meilleur accord avec la courbe de Livingstone et Bethe qu'avec celle de la Cornell University. Cette courbe étant déduite de la courbe Holloway-Livingstone-Bethe relative aux α, sa validité pour les protons est un argument supplémentaire en faveur de la validité de la courbe relative aux particules α.

Enfin, un dernier argument peut être tiré de la bonne concordance obtenue entre les correspondances énergie-parcours obtenues par ralentissement des particules α de Po et celles obtenues par transmutation : en effet, l'énergie des particules ayant traversé les écrans d'aluminium était établie à partir des courbes de Holloway-Livingstone-Bethe relatives à l'air, et supposerait implicitement qu'elles étaient valables.

En conclusion, la mesure précise des parcours moyens des particules émises dans les transmutations de Li, B et N, par les neutrons thermiques, obtenues par le procédé d'effacement partiel, permet *d'affirmer la validité des courbes parcours-énergie relatives à l'air de Livingstone et Bethe ;* dans le domaine des énergies faibles, on doit également conclure qu'il n'y a pas lieu de mettre en doute la validité de l'hypothèse de base de ces courbes, qui est la proportionnalité entre l'énergie d'une particule et l'ionisation qu'elle produit dans l'air (1).

CHAPITRE XI

POUVOIR DE RALENTISSEMENT DES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES

A. — *Particules α.*

Par le présent travail, nous avons pu établir, expérimentalement, les relations parcours-énergie relatives aux émulsions nucléaires pour les particules chargées de faible énergie. Nous avons montré en outre la validité des courbes de Livingstone et Bethe relatives aux parcours dans l'air de ces particules.

(1) *Note ajoutée à la correction des épreuves.* — Depuis la rédaction de ce travail Jesse et Sadauskis (*Phys. Rev.*, **77**, 1950, 782 et **78**, 1950, 1) ont publié un compte-rendu plus détaillé de leurs expériences, apportant des arguments supplémentaires en faveur de leur hypothèse. Les valeurs adoptées par ces auteurs pour Q_1, Q_2, Q_3 sont un peu différentes des nôtres, principalement pour Q_2. De meilleures déterminations des masses seraient donc nécessaires. A l'aide des valeurs de Jesse et Sadauskis, on obtiendrait pour énergie du Samarium à partir du parcours mesuré dans les émulsions, 2,12 MeV $\pm$ 0,03, ce qui est sensiblement la moyenne des deux valeurs obtenues par Jesse et Sadauskis dans l'air et dans l'argon. Le nœud du problème réside essentiellement dans le parcours de la particule alpha de la réaction $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ pour laquelle des déterminations nouvelles et précises seraient nécessaires. De nouvelles expériences sont en cours à ce sujet.

La comparaison de ces deux courbes nous permet une détermination expérimentale du pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires dans le domaine des énergies faibles ; et comparer cette valeur à celle que l'on a pu calculer théoriquement (68) (7).

Nous définissons le pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires pour les particules α par le rapport :

$$S = \frac{R_0}{R}$$

R_0 étant le parcours dans l'air déduit de la courbe de Holloway-Livingstone et Bethe et R le parcours moyen mesuré expérimentalement dans les émulsions au cours du présent travail.

Le tableau suivant rassemble l'ensemble des résultats ainsi obtenus :

Origine du rayonnement	Energie (MeV)	Parcours moyen dans l'air (cm.)	Parcours moyen dans l'émulsion (μ)	Pouvoir de ralentissement
Polonium	5,298	3,84	22,0 ± 0,2	1 750
Uranium II	4,763	3,25	18,8 ± 0,2	1 730
Uranium I	4,18	2,70	15,8 ± 0,2	1 740
Polonium absorbé par écrans	4,71 ± 0,1	3,2 ± 0,1	19,0 ± 0,2	1 680
	3,85 ± 0,1	2,39	14,2 ± 0,2	1 680
	3,20 ± 0,1	1,86	11,4 ± 0,2	1 640
	2,15 ± 0,1	1,15	7,2 ± 0,2	1 600
	0,95 ± 0,1	0,53	3,5 ± 0,2	1 520
$Li^6(n, \alpha)H^3$	2,04 ± 0,07	1,08	6,7 ± 0,2	1 610
$B^{10}(n, \alpha)Li^7$	1,80 ± 0,07	0,95	(6,1 ± 0,3)	1 560
$B^{10}(n, \alpha)Li^{7*}$	1,50 ± 0,09	0,80	5,0 ± 0,2	1 600

La figure 19 donne la courbe de variation du parcours dans l'air en fonction du parcours dans l'émulsion. La figure 20 montre la

Fig. 19. — Relation entre le parcours dans l'émulsion des particules α et leur parcours dans l'air.

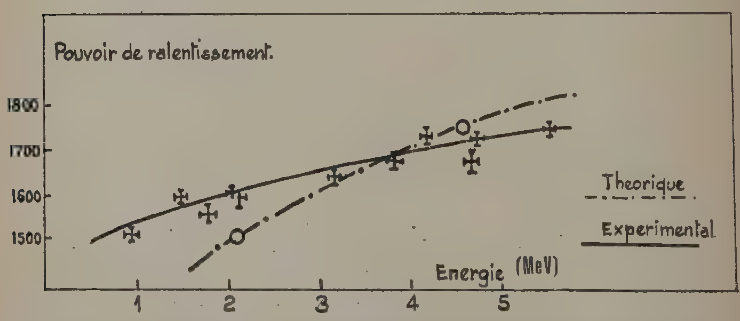


Fig. 20. — Pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires.

variation du pouvoir de ralentissement en fonction de l'énergie (courbe en trait plein).

Connaissant la composition chimique des émulsions, il est possible de calculer théoriquement le pouvoir de ralentissement, en additionnant les pouvoirs de ralentissement atomiques de chaque élément contenu dans l'émulsion. Ce travail a été fait par Cüer (68) et par Webb (7) à partir des données de Bethe (8). Sur la figure 20 on a porté en trait discontinu la variation théorique du pouvoir de ralentissement en fonction de l'énergie. Il semble que pour les énergies faibles, le pouvoir d'arrêt expérimental soit supérieur à celui prévu par la théorie, comme le montre également le tableau suivant :

Energie MeV . . .	2,07	4,66	8,3
Pouvoir de ralentissement théorique . .	1 511 à 1 520	1 740 à 1 760	1 820 à 1 870
Expérimental . . .	1 600	1 720	1 860

B. — *Protons.*

A l'aide des mesures de parcours faites dans le présent travail et des parcours mesurés dans l'air, qui concordent avec les parcours indiqués par les courbes de Livingstone et Bethe, 1937, nous pouvons établir expérimentalement le pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires pour les protons d'énergie inférieure à 1 MeV.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Origine de la particule	Energie (MeV)	Parcours dans l'émulsion (μ)	Parcours dans l'air (cm.)	Pouvoir de ralentissement
$Li^6(n, \alpha)H^3$	0,91 ± 0,02	12,1 ± 0,06	2,00 ± 0,04	1 650
$N^{14}(n, p)C^{14}$	0,58 ± 0,02	6,1 ± 0,15	1,00 ± 0,02	1 630

La figure 21 montre la courbe de variation du parcours dans l'air en fonction du parcours dans l'émulsion, et le raccordement de la région étudiée dans ce travail (croix cerclées) avec celle étudiée par Lattes, Fowler et Cüer (61).

La continuité de la courbe indique la concordance des détermina-

tions faites sur des émulsions de types différents, à des époques différentes.

Le pouvoir de ralentissement expérimental, comme dans le cas des rayons α, est supérieur au pouvoir de ralentissement théorique dans le domaine des énergies faibles. Il est de l'ordre de 1 640 entre 0,5

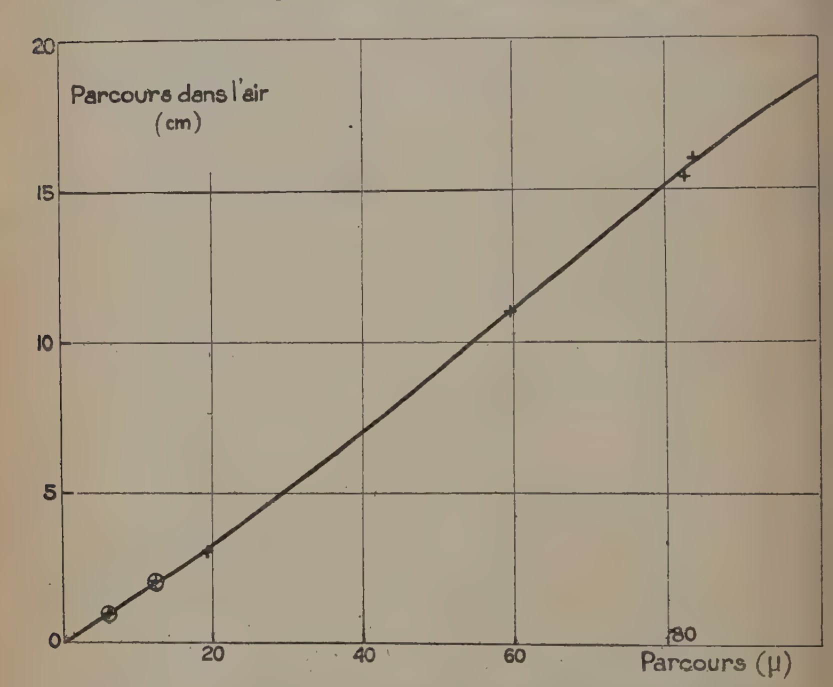


Fig. 21. — Relation entre le parcours dans l'émulsion des protons et leur parcours dans l'air.

et 1 MeV, alors que les calculs théoriques de Cüer (68) et de Webb (69) indiquent une valeur de 1 520.

Il semble donc que le pouvoir de ralentissement des émulsions diminue moins vite, aux énergies faibles, que ne le prévoit la loi d'additivité.

CONCLUSIONS

Par le présent travail nous avons pu établir les points suivants :

1) Nous avons mis en évidence, par une étude critique des différentes techniques, que les émulsions nucléaires imprégnées étaient

particulièrement bien adaptées à l'étude des particules de faible parcours et des événements peu fréquents.

2) Nous avons déterminé expérimentalement les précautions à prendre pour imprégner une émulsion d'un élément donné.

3) Nous avons mis au point un procédé, basé sur l'effacement partiel de l'image latente, permettant la mesure séparée des parcours des particules émises dans une transmutation. Nous avons utilisé l'imprégnation et le procédé d'effacement partiel pour mesurer les parcours moyens de particules ionisantes de faible parcours, et en déduire leur énergie.

4) Nous avons établi que le parcours moyen des rayons α du thorium dans l'air est de $2{,}48 \pm 0{,}03$ cm. et que leur énergie est de $3{,}98 \pm 0{,}04$ MeV.

5) Nous avons établi que l'énergie dégagée par la fission du Th^{232}_{90} sous l'action de neutrons rapides est de 140 ± 10 MeV, et que le parcours total des fragments émis dans l'air est de $4{,}1 \pm 0{,}04$ cm. Nous avons montré que dans 1 o/o des cas environ, la fission comporte l'émission d'une troisième particule légère de faible énergie.

6) Nous avons mesuré, à l'aide du procédé d'effacement partiel, les parcours moyens des particules émises dans les transmutations suivantes :

$$Li^6(n, \alpha)H^3,\ B^{10}(n, \alpha)Li^{7*},\ N^{14}(n, p)C^{14}.$$

7) Ces mesures nous ont permis d'établir expérimentalement les relations parcours-énergie relatives aux parcours dans les émulsions pour recherches nucléaires des particules α et des protons de faible énergie.

8) Nous avons pu montrer que les relations parcours-énergie relatives aux parcours dans l'air des particules α et des protons de faible énergie établies par Livingstone et Bethe d'après les expériences de Mano et de Blackett et Lees restent valables et ne sont pas en désaccord avec les relations équivalentes déduites des transmutations.

9) Nous avons montré qu'il existe entre le parcours d'une particule α d'énergie faible et celle d'un noyau de lithium de même vitesse la relation :

$$R_{(Li)} = R_{(\alpha)} - 0{,}05 \text{ cm.}$$

10) Nous avons déterminé expérimentalement le pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires aux énergies faibles, et montré qu'il était supérieur à la valeur calculée théoriquement.

BIBLIOGRAPHIE

Première partie.

1. On trouvera des bibliographies très complètes des travaux effectués à l'aide des émulsions photographiques dans les ouvrages suivants :
   M. N. Shapiro. — *Rev. of Med. Phys.*, 1941, **13**, 58.
   C. F. Powell et G. P. S. Occhialini. — *Nuclear Physics in Photographs.* Oxford University Press, London, 1947.
   H. Yagoda. — *Radioactive measurement with Nuclear Emulsions*, New-York, 1949 (J. Wyley and Sons, Inc.).
2. M. Reinganum. — *Physik. Z.*, 1911, **12**, 1076.
3. M. Blau. — *Z. Physik.*, 1925, **34**, 285.
   A. Jdanov. — *J. Phys. Radium*, 1935, **6**, 233.
4. Tsien-San-Tsiang, R. Chastel, H. Faraggi et L. Vigneron. — *C. R.*, 1946, **223**, 571.
5. N. F. Mott et R. W. Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Cristals*, Oxford University Press, London, 1940.
   W. F. Berg. — *Trans. Faraday Soc.*, 1943, **39**, 115.
   J. W. Mitchell. — *Sc. et Ind. Photogr.*, 1948 [2], **19**, 361 ; *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 249.
6. M. Abribat, J. Pouradier et J. David. — *Sc. et Ind. Photogr.*, 1949 [2], **20**, 121.
7. J. H. Webb. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 511.
8. M. S. Livingstone et H. Bethe. — *Rev. of Med. Phys.*, 1937, **9**, 263.
9. A. Lacassagne et J. S. Lattes. — *C. R.*, 1924, **178**, 488.
   R. Coppens. — *Journ. Phys. Radium*, 1950, **11**, 21.
   A. Hee. — *C. R.*, 1948, **227**, 356.
10. S. Rubin. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1176.
   C. M. G. Lattes, P. H. Fowler et P. Cuer. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1947, **59**, 883.
11. C. F. Powell, G. P. S. Occhialini, D. L. Livesey et L. V. Chilton. — *Journ. of Sci. Inst.*, 1946, **23**, 102.
   L. Vigneron. — *Journ. Phys. Radium*, 1949, **10**, 305.
12. A. Coche, H. Faraggi, P. Avignon et M. Haïssinsky. — *Journ. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 312.
13. I. Curie. — *Ann. de Physique*, 1925, **3**, 328.
14. H. Yagoda et N. Kaplan. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 634.
   R. Coppens. — *C. R.*, 1948, **226**, 717.
15. E. Broda. — *Nature*, 1947, **160**, 231.
16. G. P. S. Occhialini et C. F. Powell. — *Nature*, 1947, **159**, 186.
17. L. L. Green et D. L. Livesey. — *Phil. Trans.*, 1948, **241** A, 323.
18. G. Albouy et H. Faraggi. — *J. Phys. Rad*, 1949, **10**, 105.
19. E. Piccioto. — *C. R.*, 1949, **228**, 173 et 247.
20. J. Pouradier et M. Abribat. — *Sc. et Ind. Photogr.*, 1944, **15**, 204.
21. C. C. Dilworth, G. P. S. Occhialini, R. M. Payne. — *Nature*, 1948 **162**, 102.

Deuxième partie.

122. G. H. Henderson et S. L. Nickerson. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1344.
F. N. D. Kurie et G. D. Knopff. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 311.
G. H. Henderson, C. M. Muskat et C. P. Crawford. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **158**, 199.
E. Ludwig. — *Diss. Tübingen*, 1932.
J. Schintelmeister. — *Akad. Wiss. Wien*, 1937, Br **146**, 371.
123. H. Faraggi. — *J. Phys. Rad.*, 1946, **7**, 353.
124. S. A. Wytzes et G. J. Van der Maas. — *Physica*, 1947, **13**, 49.
125. M. S. Livingstone et M. G. Holloway. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 18.
126. F. L. Clark, H. J. Spencer-Palmer et R. N. Woodward. — *British Atomic Energy Project*, Rapp. Br., oct. 1944, 521-522.
127. P. Cuer et C. M. G. Lattes. — *Nature*, 1946, **156**, 197.
E. Piccioto. — *C. R.*, 1949, **229**, 117.
C. Haenny, Najar et Gailloud. — *Helv. Phys. Acta*, 1944, **22**, 611.
128. Tsien-San-Tsiang, Ho-Zah-Wei, R. Chastel et L. Vigneron. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **8**, nos 6 et 7, 1.
129. N. A. Perfilov. — *C. R. Acad. Sc. URSS*, 1944, **52**, n° 6.
130. E. Broda. — *Nature*, 1946, **158**, 872.
131. Tsien-San-Tsiang, Ho-Zah-Wei et H. Faraggi. — *C. R.*, 1947, **224**, 825
132. Plutonium Project. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2411.
133. W. Jentschke. — *Z. f. Physik*, 1943, **120**, 165.
134. N. Bohr et J. A. Wheeler. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 426.
135. P. Demers. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 974.
L. Green et D. L. Livesey. — *Nature*, 1947, **159**, 332.
G. Farwell, E. Segré et C. Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 327.
136. Tsien-San-Tsiang et H. Faraggi. — *C. R.*, 1947, **225**, 294.
137. F. Joliot. — *J. Phys. Rad.*, 1934, **5**, 219.
138. Tsien-San-Tsiang. — *J. Phys. Rad.*, 1948, **9**.
139. H. Hanni, V. L. Telegdi et W. Zunti. — *Helv. Phys. Acta*, 1948, **21**, 203.
H. Waffler et S. Younis. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 614.
140. G. Mano. — *Ann. de Phys.*, 1934, **1**, 407.
141. P. M. S. Blackett et D. S. Lees. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **134**, 660.
142. P. M. S. Blackett. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A **107**, 349.
143. D. B. Parkinson, R. G. Herb, J. C. Bellamy et C. M. Hudson. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 75.
144. R. Grégoire. — *Constantes sélectionnées*, Hermann, Paris, 1948
145. R. L. Clarke et G. A. Bartholomew. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 146.
146. W. P. Jesse et J. Sadauskis. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1110.
147. J. K. Boggild et L. Minnehagen. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 782.
148 J. K. Boggild — *Det Kgl. Danske Vid. S. Math. Phys. Medd.*, 1945, **23**, 92.
149. H. Faraggi. — *C. R.*, 1948, **227**, 527.
150 H. Yagoda et N. Kaplan. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 634.
151. M. Mortier et L. Vermaesen. — Note n° 5 du Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Bruxelles, décembre 1948.

52. W. W. BUECHNER, E. N. STRAIT, C. G. STERGIOPOULOS et A. SPERDUTO. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1569.
53. C. W. GILBERT. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1948, **44**, 447.
54. P. CUER. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **8**, 83.
55. G. A. WRENSHALL. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1095.
56. K. T. BAINBRIDGE. — Rapport au 7e Congrès Solvay, 1947.
57. A. V. TOLLESTRUP, F. A. JENKINS, W. A. FOWLER et C. C. LAURITSEN. — *Bull. of Am. Phys. Soc.*, 1949, **24**, no 4, abst. T2.
58. J. MATTAUCH. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 549.
59. J. MATTAUCH et A. FLAMMERSFELD. — *Tables de Constantes*, Tübingen 1949.
60. P. W. LEVY. — *Phys. Rev.*, 1942, **72**, 248.
61. C. M. G. LATTES, C. H. FOWLER et P. CUER. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1947, **59**, 883.
62. L. L. GREEN et D. L. LIVESEY. — Expériences non publiées rapportée par FAETHER. *Nucleonics*, juillet 1949.
63. S. ROSENBLUM. — *Ann. de Phys.*, 1928, **10**, 408.
64. R. S. WALEN. — *C. R.*, 1936, **202**, 1500.
J. ROTBLAT. — *Nature*, 1936, **138**, 202.
E. FUNFER. — *Ann. de Phys.*, 1937, **29**, 1.
M. S. LIVINGSTONE et J. G. HOFFMANN. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 227.
C. O'CEALLAICH et W. T. DAVIES. — *Proc. Roy. Soc*, 1938, A **167**, 81.
65. D. ROAF. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **153**, 158.
I. C. BOWER, E. BRETSCHER et C. W. GILBERT. — *Proc. Camb. Phil Soc.*, 1938, **34**, 290.
I. KURTSHATOV, A. MOROZOV, G. SCHEPKIN et P. KOROTKEVITCH. — *Journ exp. théor. Phys.* (URSS), 1938, **8**, 885.
66. H. S. TAYLOR et V. D. DABHOLKAR. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1936 **48**, 285.
67. J. ROTBLAT. — *Nature*, 1936, **138**, 202.
M. S. LIVINGSTONE et J. G. HOFFMANN. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 227.
68. P. CUER. — *C. R.*, 1946, **223**, 1121.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 1er TRIMESTRE, No D'ORDRE 1304, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 2304. — 3-1951.

RECHERCHES SUR LE SPECTRE RAMAN DE QUELQUES MONOCRISTAUX AROMATIQUES

Par Alfred FRUHLING

SOMMAIRE. — Après avoir indiqué ses méthodes pour obtenir des monocristaux aromatiques volumineux, l'auteur décrit un montage de réception photoélectrique de l'effet Raman en en discutant les éléments essentiels. Ce montage a pu être utilisé pour l'obtention du spectre de basse fréquence du diphényléther et pour évaluer l'erreur de convergence intervenant dans les mesures des facteurs de dépolarisation.

Les spectres des autres cristaux étudiés ont été obtenus par voie photographique.

La discussion des oscillations de translation du benzène montre qu'elles ne doivent pas apparaître en effet Raman. Ce résultat est généralisé.

Les oscillations de rotation par contre sont actives, mais ne peuvent se coupler avec les oscillations de translation.

Pour le benzène on montre que les raies 63 et 105 cm.$^{-1}$ proviennent des pivotements autour des axes moléculaires situés dans le plan de la molécule ; deux des quatre couplages possibles n'apparaissent pas.

L'existence de deux raies de caractères totalement symétrique à 35 et 69 cm.$^{-1}$ qui ne sont pas harmoniques l'une de l'autre, est expliqué par la déformation de l'ellipsoïde des polarisabilité au cours des pivotements autour de l'axe sénaire ; on en déduit effectivement que les raies correspondantes doivent avoir des caractères de polarisation identiques du type SSS.

L'attribution à des couplages bien déterminés des raies 35 et 69 cm $^{-1}$, est rendue possible par l'examen détaillé du modèle cristallin et permet d'évaluer à 4.10^2 dynes/cm. la contante des forces de couplage qui s'exercent presqu'exclusivement par les hydrogènes. Le calcul des dédoublements pour les autres raies donne des valeurs effectivement non décelable par l'expérience.

Les clichés faits à basse température excluent la possibilité de rotation complète autour de l'axe sénaire ; les expériences faites à haute pression donnent des résultats concordant avec la formule de dispersion de London.

Les résultats obtenus pour le diphényle sont en accord avec la théorie des pivotements, alors que le dédoublement des raies observées pour le diphényléther dont la structure est inconnue, ne sont pas explicables.

Le cas de l'anthracène, qui conformément à l'attente, montre l'existence de trois raies, permet une comparaison étendue en fonction des températures de fusion, des raies de basse fréquence des cristaux étudiés : on montre que les couples de rappel des pivotements croissent avec les températures de fusion.

L'étude des raies internes précise enfin que leurs polarisations ne sont pas conformes à la théorie de Placzek.

INTRODUCTION

Depuis quelques années les résultats expérimentaux et leurs interprétations concernant la diffusion des ondes lumineuses par les cristaux se font de plus en plus nombreux.

C'est qu'en effet, si l'on utilise un monocristal de structure connue et taillé suivant les axes de l'ellipsoïde des indices, on peut donner à une vibration lumineuse incidente une direction privilégiée se conservant dans le cristal et ayant donc une orientation bien déterminée par rapport aux ellipsoïdes de polarisabilité des molécules diffusantes. En donnant alors à la vibration incidente successivement toutes les directions privilégiées ou tout au moins les plus importantes d'entre elles (1), et en étudiant la dépolarisation de la lumière diffusée on obtient évidemment davantage de résultats que pour l'étude des raies correspondantes d'un liquide ou d'un gaz où les molécules diffusantes sont orientées au hasard.

Les facteurs de dépolarisation ainsi mesurés pour une raie du cristal sont les rapports de deux termes d'un tableau d'intensité directement relié au tenseur des polarisabilités pour les raies Rayleigh, ou au tenseur dérivé pour les raies Raman (2). Ces tenseurs se déduisent simplement des tenseurs correspondants des molécules si la théorie de Placzek (3) est vérifiée, ce qui n'est pas toujours le cas ; sinon, on peut tout au moins en préciser les limites de validité.

De plus, apparaissent pour le cristal, des raies de très basse fréquence dont Herzberg (4) pouvait dire encore en 1945 que des résultats

(1) J. Cabannes. *C. R.*, 1940, **211**, 625 et 750.
(2) A. Kastler. *Volume commémoratif Victor Henri*, Liège, 1947.
(3) G. Placzeck. *Handbuch der Radiologie*, Leipzig, 1934, 6, 2.
(4) G. Herzberg. *Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules*, New-York, 1945, 537.

expérimentaux supplémentaires étaient encore nécessaires avant d'arriver à des conclusions à leur sujet.

De fait, ces raies n'ont fait l'objet que de très peu de travaux complets surtout en ce qui concerne les composés organiques. C'est pourtant en étudiant les solides aromatiques où elles sont particulièrement intenses à cause de la forte anisotropie optique des molécules, que Gross et Vuks (1) les avaient découvertes dès 1935.

Rien qu'au point de vue des seules fréquences, bien des résultats s'avèrent être incomplets ; quant à l'étude des polarisations en fonction des orientations du vecteur incident, il n'y a guère à citer que les études définitives sur le naphtalène faites indépendamment par Kastler et Rousset (2) en 1941, d'une part, et Nedungadi (3) en 1942, d'autre part, de résultats et d'interprétation théorique concordants, et les travaux de Rousset et Lochet (4) sur le dichlorobenzène 1-4 et le dibromobenzène 1-4.

Il était donc souhaitable d'étudier de façon approfondie au point de vue des basses fréquences, d'autres monocristaux aromatiques et en premier lieu le benzène dont le principal inconvénient est d'être peu maniable.

Le naphtalène mis à part, c'est ensuite le diphényle qui présentait l'intérêt le plus évident.

Nous avons étudié également le diphénylméthane et le diphényléther dont malheureusement les structures cristallines sont inconnues.

Pour finir nous nous sommes préoccupés de l'anthracène pour lequel une étude complète a été impossible taut à cause de la fluorescence intense que de la petite taille et de la mauvaise qualité optique des cristaux disponibles.

Le succès de ces études est évidemment subordonné à l'obtention de monocristaux, sinon volumineux du moins de taille suffisante et de qualités optiques satisfaisantes pour permettre l'obtention de bons spectres Raman. Une étude donnant des résultats sûrs pour la raie Rayleigh est impossible, la quantité de lumière diffusée par les inclusions qui subsistent toujours dans les cristaux aromatiques étant trop considérable même pour les meilleurs cristaux.

Si la cristallisation du benzène s'est révélée être d'une facilité surprenante après les difficultés déjà signalées, il n'en a pas été de même pour tous les autres composés utilisés. Quant à l'anthracène

(1) E. Gross et M. Vuks. *Nature*, 1935, **135**, 998 et *Jour. de Phys. et Rad.*, 1936, **7**, 113.

(2) A. Kastler et A. Rousset. *C. R.*, 1941, **212** 645 et *Journ. de Phys. et Rad.*, 1941, **2**, 49.

(3) T. M. K. Nedungadi. *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1941, **13**, 161 et 1942, **15**, 376.

(4) A. Rousset et R. Lochet. *Journ. de Phys. et Rad.*, 1942, **3**, 146.

pour lequel des techniques assez spéciales sont nécessaires, l'échantillon utilisé nous a été aimablement fourni par M. R. P. Bell (Oak Ridge Laboratory, Tennessee); nous le prions de trouver ici nos remerciements.

Enfin, dans le but de pallier aux longueurs et aux difficultés du dépouillement des plaques photographiques, nous avons été amenés à l'installation d'un récepteur photoélectrique à multiplicateurs d'électrons. Ce montage a été mené parallèlement aux études faites par voie photographique. L'appareil obtenu, grâce à ses caractéristiques linéaires et à sa rapidité, et équipé de sources lumineuses monochromatiques plus puissantes est appelé à rendre de nombreux services dans tous les cas d'études systématiques de spectres Raman.

CHAPITRE PREMIER

Cristaux.

I. — Préparations.

Pour obtenir des monocristaux aussi limpides et exempts de fluorescence que possible, il est indispensable de partir de produits d'une très grande pureté. Comme à la suite des circonstances nous avons dû nous contenter plusieurs fois de matières premières de qualité « technique », nous avons été obligés de procéder nous-mêmes aux purifications indispensables.

Purifications. — Dans ces derniers cas (diphényléther et diphénylméthane), nous avons procédé successivement par séjour des substances sur charbon activé, filtrations sur verre fritté et deux distillations sous pression réduite pour lesquelles les fractions de tête et de queue ont été largement éliminées.

Pour le benzène disponible dans la qualité « pour analyses », nous nous sommes contenté d'une distillation très lente sous pression atmosphérique après un séchage soigneux du liquide tiède sur un grand excès de sodium métallique ; en effet, le benzène hygroscopique, dissout environ 10^{-3} de son poids d'eau atmosphérique qui empêche l'obtention de cristaux limpides.

Une distillation soigneuse sous pression réduite a été suffisante pour le diphényle.

Il faut noter qu'une purification énergique se fait par la cristallisation si l'on a soin d'arrêter celle-ci avant la fin et d'éliminer la dernière fraction liquide, qui renferme la majeure partie des impuretés fluorescentes.

Cristallisations. Isolement et polissage des cristaux. — Les cristallisations ont toutes été faites à partir des corps fondus en établissant dans la masse un gradient de température aussi régulier que possible, limité à la verticale, la température augmentant de bas en haut. Cette disposition est la plus favorable pour une cristallisation régulière et de première importance pour l'obtention d'un axe cristallographique vertical (ce qui ne se réalise d'ailleurs pas régulièrement). Cette direction privilégiée est d'autant plus souhaitable que dans la majeure partie des cas on n'obtient que des plaques monocristallines d'épaisseurs assez limitées.

Les façons d'établir ces gradients de température au sein des liquides diffèrent légèrement suivant que l'on s'occupe du benzène qui fond en dessous de la température ambiante ($T_f = 5°4$) et à peine au-dessus du point de fusion de la glace, ou des autres corps à points de fusion plus élevés :

Diphénylméthane	26°4
Diphényléther	28°
Diphényle.	70°

Pour le benzène, le meilleur procédé est d'établir le gradient à partir de la surface isotherme horizontale d'un bloc de glace et de le rendre aussi vertical que possible par un calorifugeage latéral soigné. Une grosse épaisseur de verre et l'interposition d'une feuille fine d'amiante ralentissent la cristallisation sur les bases du récipient (diamètre 8-10 cm., hauteur 4 à 5 cm.) (fig. 1).

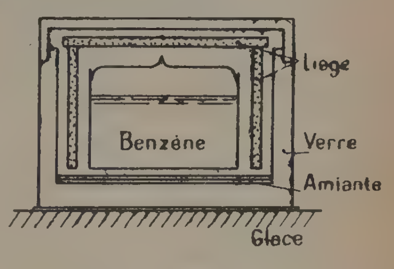


Fig. 1.

Pour les autres corps, on fixe une surface inférieure isotherme régulièrement chauffée à une température d'environ ($T_f — 5°$). Le cristallisoir est calorifugé par recouvrement d'une cloche de verre sous laquelle s'effectue le chauffage auxiliaire évitant le refroidissement trop rapide. La cristallisation est améliorée au centre sinon sur les bords par un très léger chauffage latéral du cristallisoir. Ce dispositif très simple est directement inspiré du procédé utilisé pour le benzène, la glace étant remplacée par la surface inférieure isotherme.

On obtient ainsi, en général, 12 à 24 heures après ensemencement, des plaques monocristallines avec un pourcentage de succès variant suivant les cas de 10 o/o à 80 o/o.

A partir de ces plaques, on isole les parties les plus limpides, soit au couteau pour le benzène ou le diphényle (avec de grandes précau-

tions dans ce dernier cas), soit au fil chaud pour le diphénylméthane ou diphényléther (dont les points de fusion sont voisins de la température ambiante), en contrôlant les opérations entre polaroïds croisés autant pour tailler suivant les axes des indices principaux que pour éviter les zones maclées.

Le polissage se fait enfin remarquablement au voisinage des points de fusion pour les trois corps les plus fusibles, par la fusion superficielle du cristal sur une plaque chaude et absorption immédiate du liquide fondu. Pour le diphényle on agit de façon un peu analogue par dissolution superficielle dans l'alcool.

Résultats obtenus. — *Benzène.* — Des masses monocristallines exceptionnelles ont atteint comme surface les trois quarts de la section du cristallisoir et des hauteurs de 14 à 16 mm. pour une excellente

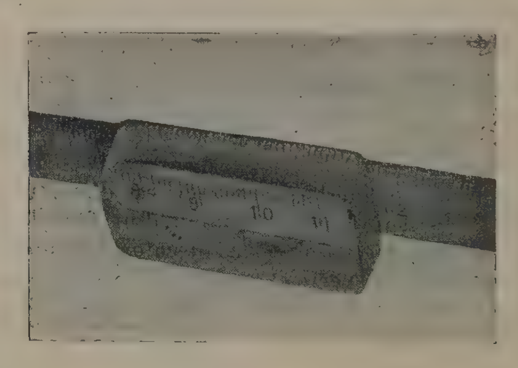


Fig. 2.

limpidité. La hauteur est toujours limitée par une zone neigeuse due à l'air dissous et que l'on réduit en utilisant un produit bien sec et soumis déjà à plusieurs cristallisations et fusions répétées.

Malheureusement très souvent la verticale n'est pas un axe d'indice principal, ce qui enlève alors toute possibilité de tailler un cristal suffisant.

On a, néanmoins, pu obtenir des échantillons de plus de 12 cm^3, absolument transparents et taillés suivant les axes principaux (fig. 2).

Le benzène a l'avantage de donner des croissances très régulières dans toutes les directions ; ses cristaux résistent très bien aux chocs et aux variations de température ; relativement plastiques, ils se travaillent bien. Par contre, son bas point de fusion exige le travail de taille à la chambre froide et rend les manipulations pénibles et difficiles. En outre, sa toxicité aggravée par la très forte tension de vapeur (25 mm. de mercure à 0°) exige le port d'un masque pour peu que les opérations se renouvellent assez fréquemment.

Diphénylméthane. — Comme pour les corps qui suivent, le liquide est visqueux, ce qui favorise d'une part la surfusion toujours gênante, d'autre part l'apparition de bulles d'air dans les cristaux.

La cristallisation ayant tendance à se faire suivant des aiguilles très longues, les masses monocristallines ne s'obtiennent que très difficilement et se clivent sous l'action des moindres chocs. La sensibilité aux variations de température est moins grande et la taille se fait aisément au fil chaud.

Malgré les difficultés, il a été possible d'obtenir un échantillon de $22 \times 6 \times 10$ mm³, utilisable dans toutes les directions, quoique contenant encore beaucoup de bulles d'air.

Diphényléther. — Ce corps donne plus facilement des cristaux que le précédent, sa tendance à cristalliser en aiguilles et à retenir des bulles d'air étant moins prononcée. La taille au fil chaud exige quelques précautions à cause de sa plus grande sensibilité thermique. Des échantillons d'une limpidité satisfaisante de $2 \times 2 \times 1$ cm³ ont été obtenus.

Diphényle. — Dans ce cas, les masses monocristallines sont toujours de taille réduite et emprisonnent souvent de grosses bulles d'air. Le polissage des faces qui se ternissent rapidement est long et fastidieux.

Pour notre travail, nous avons dû nous contenter d'un cristal de $15 \times 10 \times 4$ mm³.

Anthracène. — Comme nous l'avons fait remarquer, l'échantillon utilisé provient d'un laboratoire de Physique nucléaire. Comme le naphtalène, l'anthracène présente en effet un grand intérêt pour les compteurs à scintillations, de sorte que les laboratoires spécialisés ont mis au point des techniques semi-industrielles de cristallisation en partant également de liquides fondus sous vide (parce qu'altérables à l'air) refroidis lentement par la sortie du récipient hors d'un four (1) (2).

II. — Utilisation des cristaux pour l'étude de la lumière diffusée.

Tous les cristaux utilisés, sauf l'anthracène, ayant des tensions de vapeur relativement élevées, ont leurs faces qui se ternissent plus ou moins rapidement à l'air.

Il est donc nécessaire de les immerger dans un liquide ne les dissolvant pas. En outre, cette immersion augmente énormément la qualité des faces cristallines surtout pour le diphényle et l'anthracène. Pratiquement nous avons toujours utilisé l'eau pure ou salée.

(1) R. P. Bell. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1405.
(2) C. E. Feazel et C. Dixon Smith. *Rev. Sc. Ins.*, 1948, **19**, 817.

En outre, certains bas points de fusion nécessitent des précautions.

Pour le benzène, les études ont été faites, le cristal étant immergé dans une cuve métallique munie de deux fenêtres doubles (pour empêcher la formation de buée) disposées convenablement ; le refroidissement aux environs de 0° est assuré par la vaporisation de chlorure de méthyle dans un serpentin adhérent à la cuve. Ce procédé économique permet des expériences de très grande durée et ne nécessite pas de surveillance.

Pour éviter la fusion du diphénylméthane et du diphényléther on peut se passer de refroidissement à condition d'éviter les périodes de grosses chaleurs et en interposant sur le trajet du faisceau incident une cuve absorbant l'infra-rouge.

Certains cristaux jaunissant dans la lumière excitatrice, il est bon d'absorber les radiations ultra-violettes à l'aide d'un filtre approprié (par exemple : tétrachlorure de carbone avec des traces de nitrobenzène), si l'on veut qu'ils supportent sans dommages des durées d'illumination qui atteignent des centaines d'heures pour leur étude complète.

Basse température. — Un dispositif suffisant pour porter les cristaux jusqu'à des températures de — 180° consiste à les introduire dans le trou central d'un bloc métallique massif percé de deux fenêtres rectangulaires, et prolongé vers le bas d'une tige immergée dans l'azote liquide contenu dans un vase Dewar de grandes dimensions (fig. 3).

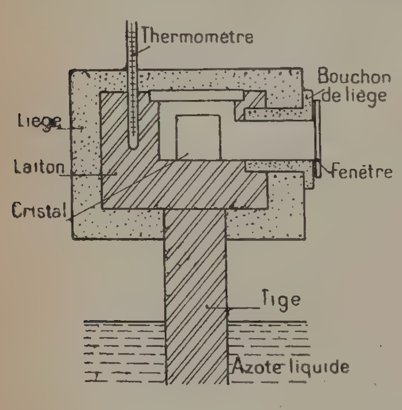


Fig. 3.

La résistance thermique de la tige (diamètre, conductibilité, hauteur d'immersion) et le calorifugeage du bloc fixent la température d'équilibre. La consommation d'azote liquide étant faible à des températures au-dessus de — 100° on obtient par addition d'azote liquide toutes les deux à trois heures, des températures stables à ± 3° près avec un Dewar de 11 cm. de diamètre intérieur.

Pour éviter le givrage des fenêtres, celles-ci sont portées par du liège et réchauffées par un fil chauffant.

L'immersion du cristal pose quelques difficultés, d'autant plus qu'elle est absolument indispensable : pour le benzène, en effet, les faces se ternissent (d'ailleurs reversiblement) dès — 30° à l'air, et à — 50° elles sont opaques. Le liquide d'immersion ne doit pas dis-

soudre le cristal et rester liquide le plus longtemps possible, ce qui limite singulièrement le choix. Nous avons fini par utiliser la glycérine ; quoique dure dès — 20°, elle ne donne pas de cassures dans sa masse avant — 90°. Sa fluorescence n'est pas gênante à condition d'éviter, par des diaphragmes appropriés, de l'éclairer directement et de n'en interposer que la plus faible épaisseur possible entre le cristal et les parois de la cuve.

Ainsi, avec le benzène, que nous avons seul étudié à basse température, nous avons pu obtenir encore de bons clichés à — 75° et — 85°.

Hautes pressions [1]. — Pour modifier le champ de forces intermoléculaires des cristaux, nous leur avons imposé des pressions extérieures isotropes dépassant 700 atmosphères.

Afin de pouvoir étudier la lumière diffusée par les cristaux dans de telles conditions, nous avons construit une chambre à haute pression, en acier au nickel-chrome, percée de deux fenêtres en plexiglass de 16 mm. d'épaisseur et de 10 mm. de diamètre utile. Le cristal contenu dans la chambre est immergé dans l'eau qui est comprimée au moyen d'une pompe hydraulique avec laquelle on atteint 1 000 atmosphères. Après la mise sous pression, la chambre est isolée au moyen d'un robinet à pointeau haute pression et on peut séparer le tout de la pompe.

Aux pressions atteintes, les raccords des tubes en acier ou en cuivre très épais, doivent être brasés soigneusement. Les joints réduits au strict minimum sont en plomb, en cuivre rouge ou en fibre. Des précautions sont nécessaires afin que le plomb, en s'écoulant, n'obstrue pas certains orifices.

Avec ce dispositif, nous avons pu conserver l'ensemble de l'appareil pendant plusieurs jours à 720 atmosphères, la pression n'accusant aucune diminution. Cette constance est nécessaire, car la petitesse et l'épaisseur des fenêtres diaphragment de façon considérable le faisceau de lumière excitatrice, de sorte que les poses de l'ordre d'une journée sont nécessaires.

III. — Structures moléculaires et cristallines.

Il n'y a encore que relativement peu de corps aromatiques dont la structure cristalline soit connue avec précision. Ce retard est dû à l'intérêt que portent les cristallographes à des molécules bien plus complexes que celles que nous avons étudiées, mais dont l'importance biologique est souvent considérable.

(1) Nous remercions ici M. B. Vodar, qui a aimablement mis à notre disposition une partie du matériel nécessaire.

Ainsi, sur la structure du benzène lui-même, il n'y a toujours que l'étude déjà ancienne de Cox (1) qui, de l'avis propre de son auteur est susceptible d'être précisée. Les édifices cristallins du diphényléther et du diphénylméthane sont encore inconnus.

Benzène. — La maille élémentaire orthorhombique et bipyramidale, appartient au groupe V_h^{15} ; ses dimensions sont :

$$a = 7{,}44 \text{ Å}$$
$$b = 9{,}65 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}81 \text{ Å}.$$

Cette maille élémentaire contient Z = 4 molécules I, II, III et IV, hexagonales planes, dont la distance entre carbone est de 1,42 Å et la distance carbone-hydrogène 1,08 Å.

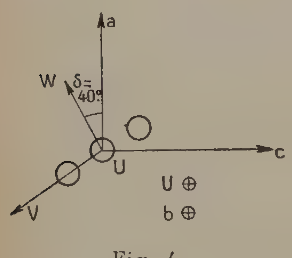


Fig. 4.

La structure la plus satisfaisante obtenue d'après l'étude de la diffraction des rayons X, place la normale au plan de la molécule I dont le centre est à l'origine des coordonnées approximativement dans le plan *ac* (0, 1, 0) et faisant un angle δ = 40° avec l'axe *a*. Nous fixerons sur cette molécule trois axes de coordonnées rectangulaires U, V et W, U coïncidant avec *b*, et W étant perpendiculaire au plan de la molécule (fig. 4).

La maille étant orthorhombique, les axes 1, 2, 3 des indices principaux suivant lesquels le cristal est taillé, sont confondus avec les axes cristallographiques *a*, *b*, *c*.

Les directions de U, V, W sont donc données par rapport aux axes 1, 2, 3 par le tableau des cosinus directeurs.

	1	2	3
U	$a_1 = 0$	$a_2 = 1$	$a_3 = 0$
V	$b_1 = -\sin\delta$	$b_2 = 0$	$b_3 = -\cos\delta$
W	$c_1 = \cos\delta$	$c_2 = 0$	$c_3 = -\sin\delta$

Les trois autres molécules de la maille, homologues de la première, s'en déduisent par les opérations de symétrie du groupe infini V_h^{15} dont les éléments sont (2) :

— un centre de symétrie à l'origine des coordonnées,

(1) F. G. Cox. *Proc. Royal Soc. London*, 1932, A **135**, 491.
(2) G. Friedel. *Leçons de Cristallographie*, Paris, 1926, 177.

— trois axes binaires hélicoïdaux parallèles aux trois axes a, b, c et passant respectivement par les points (0, 0, 1/4) (1,4, 0, 0) et (0, 1/4, 0)

— et trois plans de symétrie avec glissement qui peuvent être pris pour éléments de symétrie principaux du groupe.

Appliquons ces dernières symétries à la molécule I. Le plan (1, 0, 0) perpendiculaire à a et passant par (1/4, 0, 0) donne avec le glissement $b/2$, la molécule II dont le centre a pour coordonnées ($a/2$, $b/2$, 0). De la même façon, le plan (0, 1, 0) passant par (0, 1/4, 0) donne III avec le glissement $c/2$ et la molécule IV provient de I par symétrie par rapport au plan (0, 0, 1) passant par (0, 0, 1/4) suivi du glissement $a/2$ comme le montre la figure 5 où les molécules hachurées sont en avant ou en retrait de $b/2$ par rapport au plan de la figure.

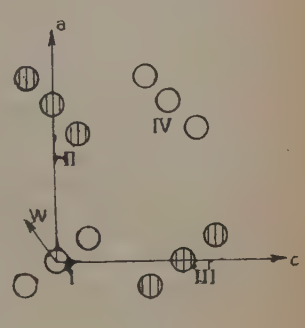


Fig. 5.

On remarque ainsi que si U et b coïncident rigoureusement comme sur les figures 4 et 5, la maille se réduit de moitié et ne contient plus que 2 molécules d'orientation différente telles que I et II qui auront alors la symétrie C_2h dans la maille (plan de symétrie coïncidant avec ac, axe binaire perpendiculaire et centre de symétrie).

Nous raisonnerons toutefois par la suite dans le cas général de $Z = 4$, bien que faute de mieux nous fassions les calculs avec les précédentes valeurs des cosinus directeurs. Au moment voulu l'expérience nous fera choisir entre les deux hypothèses.

Identification des axes. — Pour préciser à quels axes on a affaire dans un cristal convenablement taillé, le plus commode est de se servir de la forte anisotropie diamagnétique du noyau aromatique [1].

Soient $\sigma_U = \sigma_V = -88.10^{-30}$ et $\sigma_W = -217\ 10^{-30}$ les susceptibilités magnétiques de la molécule isolée [2].

Dans le champ magnétique unité dirigé suivant l'axe a, cette molécule placée dans le cristal prend un moment magnétique :

$$m_U = \sigma_U a_1$$
$$m_V = \sigma_V b_1$$
$$m_W = \sigma_W c_1$$

(1) L. Pauling. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673. — K. Lonsdale. *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, A **159**, 149. — F. London. *J. de Phys. et Rad.*, 1937, **8**, 397.

(2) H. König. *Zeitschr. für Phys.*, 1938, **108**, 391.

On en déduit la susceptibilité principale du cristal (rapportée à une molécule) suivant a.

$$\sigma_1 = \sigma_U a_1^2 + \sigma_V b_1^2 + \sigma_W c_1^2$$

soit :

$$\sigma_1 = \sigma_U \sin^2 \delta + \sigma_W \cos^2 \delta = -160.10^{-30}.$$

De même, suivant b et c :

$$\sigma_2 = \sigma_U = -88.10^{-30}$$
$$\sigma_3 = \sigma_U \cos^2 \delta + \sigma_W \sin^2 \delta = -138.10^{-30}.$$

Donc, en faisant flotter le cristal sur un liquide légèrement plus dense et successivement sur ses trois faces dans un champ magnétique l'axe b de plus faible susceptibilité diamagnétique s'oriente toujours parallèlement au champ s'il est horizontal et dans les mêmes conditions l'axe a lui sera toujours perpendiculaire.

Compressibilité du benzène solide. — Le benzène solidifié a l'un des coefficients de compressibilité les plus élevés qui soient connus. On a en effet à 0° et $P = 1$ atm. (1) :

$$10^6 \beta_0 = 10^6 \frac{-1}{V_0} \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_t = 32,9 \quad \text{P étant exprimé en atmosphères,}$$

alors que pour le naphtalène on a 18,5 et pour le quartz 2,5 (ce dernier étant relativement compressible encore pour un minéral).

La variation de la température de fusion avec la pression est également considérable puisqu'on a (2) :

$$P = 1 \text{ atm.} \qquad T_f = 5°4$$
$$P = 1\,000 \text{ atm.} \qquad T_f = 33°3$$
$$P = 2\,000 \text{ atm.} \qquad T_f = 58°.$$

Cette rapide augmentation permet, pour les pressions accessibles et moyennant quelques précautions, de s'épargner le refroidissement du cristal pour éviter sa fusion.

Le coefficient de dilatation n'est malheureusement pas connu pour le benzène solide ; à titre d'indication donnons celui pour le liquide : $\Delta V/V = 0,00106$ par degré, et celui pour le naphtalène solide qui, selon les auteurs varie de 2,9 à $3,2.10^{-4}$.

Diphényle. — Plusieurs travaux (3) ont été effectués sur la structure cristalline du diphényle, le plus complet étant celui de Dhar,

(1) *International Critical Tables*, **3**, 49.

(2) *Idem*, **4**, 15.

(3) J. Hengstenberg et H. Mark. *Zeits. Kristall.*, 1929, **70**, 283. — Clark et Pickett. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 167. — J. Dhar. *Ind. Journ. Phys.*, 1932, **7**, 43.

dont les résultats ont été confirmés récemment par l'étude des propriétés diamagnétiques du cristal [1].

La maille élémentaire a, b, c est monoclinique avec un angle $\beta = 95°$. Elle appartient au groupe infini C_{2h}^5, caractérisé par un axe binaire hélicoïdal de translation 1/2, un plan de symétrie perpendiculaire à b et de glissement $a/2$ et un centre de symétrie à l'origine. Il y a $Z = 2$ molécules aux points (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0). Les dimensions sont $a = 8{,}38$ Å, $b = 5{,}82$ Å et $c = 9{,}47$ Å.

La majorité des auteurs [2] ayant étudié la structure moléculaire du diphényle, concluent à une structure bihexagonale régulière droite et plane, le rayon de l'hexagone carboné étant de 1,42 Å et la distance de la liaison C — C d'un noyau à l'autre d'environ 1,5 Å.

Seuls Karle et Brockway [3] émettent des réserves sur la coplanarité des noyaux ; quoique leurs figures de diffraction électronique obtenues pour le liquide ne soient pas incompatibles avec la planéité, cette structure donnerait une distance H — H des hydrogènes en ortho (par rapport à la liaison internucléaire) réduite à 1,85 Å alors qu'elle n'est nulle part ailleurs inférieure à 2 Å. Pour le triphénylbenzène 1-3-5 ayant une triple configuration analogue, les noyaux extérieurs sont inclinés à 25° par rapport au noyau central. Ces auteurs concluent en excluant la structure orthogonale et en admettant comme satisfaisant le libre pivotement d'un noyau par rapport à l'autre sans préciser davantage.

Cependant, les trois déterminations de structure cristalline ainsi que l'étude magnétochimique de Selwood ont toutes donné l'appartenance au groupe C_{2h}^5 qui possède un centre de symétrie, ce qui n'est compatible qu'avec la planéité de la molécule dans le cristal. L'étude cristallographique [4] du *p*-diphénylbenzène a fait conclure également à une structure plane de cette molécule formée par trois noyaux benzéniques alignés en para.

C'est donc la disposition plane que nous adopterons pour le diphényle.

Fixons les positions des deux molécules dans la maille. Pour cela considérons-les dans la position initiale suivante : plans moléculaires U, V perpendiculaires à l'axe a, l'axe longitudinal U étant confondu avec l'axe c, et les centres de gravité respectivement aux

(1) P. W. Selwood. *J. Research*, 1948, **41**, 151.

(2) L. W. Pickett, G. F. Walter et H. France. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2296. — M. T. O'Shaughnessy et W. Rodebusch. *Idem*, 1940, **62**, 2906. — W. Rodebusch et I. Feldmann. *Idem*, 1946, **68**, 896. — F. W. Cagle. *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 158.

(3) L. Karle et O. Brockway. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **66**, 1974.

(4) L. W. Pickett. *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, A **152**, 333.

coordonnées (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0) (la figure 6 ne représente que la première de ces molécules).

On effectue alors une rotation de $\theta = \pm 32^{\circ}$ (+ pour une molécule,

Fig. 6*a*. Fig. 6*b*. Fig. 6*c*.

— pour l'autre) autour de U (ou *c*) (fig. 6*b*) et ensuite une rotation commune aux deux molécules de $\Phi = 20^{\circ}$ autour de *b* (fig. 6*c*).

On obtient finalement la disposition d'ensemble de la figure 7 où

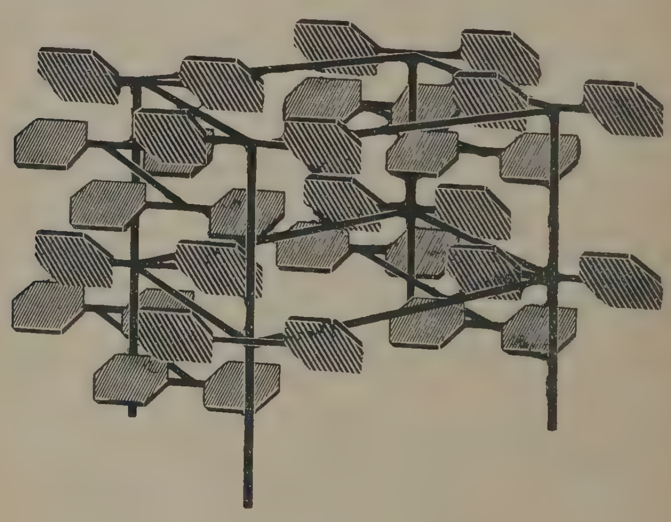


Fig. 7.

les axes longitudinaux des molécules sont parallèles et fixent ainsi la direction de l'un des axes des indices principaux, soit 3. Comme un deuxième axe (2 par exemple) coïncide avec l'axe binaire, *b*, les directions privilégiées 1, 2, 3, selon lesquelles le cristal est taillé, sont fixées. Nous adopterons la disposition de la figure 8 avec les trièdres

res U, V, W et 1, 2, 3 directs, et avec le tableau des cosinus direc-
urs qui donne pour la molécule I au centre des coordonnées :

	1	2	3
U	$a_1 = 0$	$a_2 = 0$	$a_3 = 1$
V	$b_1 = \sin\theta$	$b_2 = -\cos\theta$	$b_3 = 0$
W	$c_1 = \cos\theta$	$c_2 = \sin\theta$	$c_3 = 0$

Pour l'identification des axes on procédera comme pour le benzène, s résultats théoriques et expérimentaux donnant pour les suscepti-ilités magnétiques suivant les axes 1, 2, 3 (qui sont aussi, du fait e la disposition des molécules, axes magnétiques principaux), les aleurs relatives suivantes [1] :

$$\sigma_1 = -147 \qquad \sigma_2 = -99 \qquad \sigma_3 = -63.$$

Diphénylméthane et diphényléther. — Pour ces deux composés ont on ne connaît pas la structure cristalline nous avons néanmoins xé les axes par leur comportement dans le hamp magnétique ; nous les avons notés 1, 2, 3 uivant leur tendance décroissante à s'orienter ans le champ.

Pour les structures moléculaires on ne sait en de certain ; seules un certain nombre de éterminations de l'angle de valence de l'oxy-ène du diphényléther ont donné la valeur de 23 ± 2° comme la plus sûre [2].

Fig. 8.

Anthracène — Il nous suffira de savoir ici ue ce corps cristallise dans une forme très voisine de celle du naph-alène, sa maille élémentaire monoclinique appartenant aussi au roupe C_{2h}^5 (donc avec centre de symétrie) et contenant Z = 2 molé-ules [3]. Ces molécules de structure hexagonale triple sont sensible-ment planes, et d'orientations compliquées par rapport aux axes ristallographiques. Il convient de noter que la distance entre les tomes les plus voisins de molécules adjacentes est de 3,67 Å, donc xceptionnellement grande.

Pour tous les corps que nous avons considérés, la structure hexa-onale régulière des noyaux aromatiques a été admise. Il n'est pas

(1) P. W. Selwood. *J. Research*, 1948, **41**, 151.
(2) K. Plieth. *Zeits. Naturforschung*, 1947, **7**, 409.
(3) J. M. Robertson. *Proc. Roy. Soc. London*, 1933, A **140**, 79.

inutile de faire remarquer que cette hypothèse n'est exacte qu'à 3 o/o pour les longueurs dans un certain nombre de cas, quoique les incidences de cette irrégularité de structure n'aient pas d'influence sur nos résultats ([1]).

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales pour l'obtention des spectres Raman.

A. — Réception photographique.

Montage optique. — Le montage optique que nous avons utilisé est classique depuis les premières mesures de Cabannes et Rousset sur les facteurs de dépolarisation ([2]). Aussi nous contenterons-nous de le décrire sommairement sans le justifier.

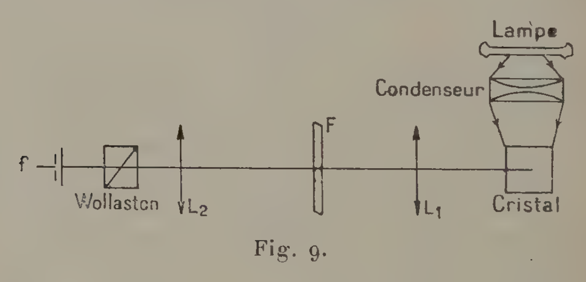


Fig. 9.

On forme sur le cristal, à l'aide d'un condenseur asphérique de très grande ouverture, l'image d'un arc de vapeur de mercure (type Gallois, grand éclat, 70 V, 3,5 A) ; suivant la taille du cristal cet arc est pris en bout ou latéralement. Dans un certain nombre d'expériences nous avons très fortement diaphragmé le condenseur au prix de durées de pose considérablement plus importantes, pour réduire l'erreur de convergence qu'entraîne la grande ouverture du faisceau incident sur la valeur du facteur de dépolarisation.

On projette ensuite grâce à une lentille L_1, l'image du cristal sur une large fente horizontale F, qui sert de diaphragme ; une lentille L_2 en donne l'image finale sur la fente d'entrée *f* verticale du spectrographe, après dédoublement en deux composantes *i* et I par

([1]) J. M. Robertson. *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 101 et Conférence Institut Henri-Poincaré. Paris, en juin 1949.

([2]) J. Cabannes et A. Rousset. *Ann. de Phys.*, 1933, **19**, 229.

un prisme de Wollaston. Un système de lames demi-onde à axes croisés placé contre la fente *f* permet de faire tourner à 90° la vibration verticale I, sans quoi elle serait absorbée davantage que la composante *i*, par le passage dans le spectrographe. On ne réalise pas toujours ainsi une rigoureuse égalité des coefficients de transmission pour *i* et I, mais ce procédé permet tout au moins une appréciation rapide des clichés à l'œil.

Les spectrographes utilisés ont été du modèle B_2 de la Société générale d'Optique ; l'un récent, ouvert à F/4,5 a une dispersion de 12 Å/mm. vers 4 300 Å, l'autre, bien plus ancien est moins lumineux et légèrement moins dispersif.

Raies excitatrices utilisées ; filtres ; plaques. — Nous nous sommes servis, dans la quasi-totalité des cas, des raies excitatrices 4 047 et 4 078 Å pour les basses fréquences et des raies 4 047 et 4 358 Å pour les raies internes. Les seuls filtres utilisés alors ont servi à éliminer le fond continu de fluorescence provenant essentiellement de l'excitation par le proche ultra-violet (3 650 Å) et les radiations infrarouges pour éviter l'échauffement des cristaux. Nous avons pris ainsi une solution extrêmement diluée de nitrobenzène dans le tétrachlorure de carbone et une cuve à eau.

Nous avons employé, dans ces cas, les plaques Superfulgur Guilleminot.

Seul l'anthracène, d'une fluorescence bleue intense à la seule lumière du jour, a nécessité l'excitation par la raie verte (5 461 Å) de l'arc au mercure. Cette raie a été isolée au moyen du filtre Wratten n° 55 ; la lumière diffusée a été reçue sur diverses sortes de plaques dont les Agfa Gelb Rapid et les Illford Chromatic se sont montrées les plus satisfaisantes, des temps de pose de l'ordre de 60 heures ayant été nécessaires.

Etalonnage des plaques. Dépouillement des clichés. — Afin de pouvoir mesurer les facteurs de dépolarisation des raies grâce aux spectres *i* et I pris simultanément, nous avons formé des spectres continus avec des fentes de largeur variable et posés pendant un temps déterminé, de l'ordre de quelques minutes. Si l'expérience montre que dans ces conditions l'étalonnage de la plaque est valable pour les poses brèves, il n'en est pas de même pour les poses Raman, dont les plus courtes sont de 6 heures. On ne peut espérer, dans ces conditions, une précision de plus de 20 o/o.

Pratiquement, pour former ce spectre continu, nous avons éclairé un écran diffusant placé devant la fente F, par une lampe à incandescence à verre opale alimentée par une source de tension fixe. L'écran diffusant doit être aussi parfait que possible (brique de magnésie) afin de donner de la lumière strictement naturelle. A chaque largeur de fente *f*, correspondent ainsi deux spectres relatifs à *i* et I, ce qui

permet de tenir compte, pour chaque cliché, de la faible inégalité de transmission qui subsiste, malgré les lames demi-onde, pour les vibrations horizontale et verticale.

Chaque spectre de diffusion étant entouré de deux spectres de l'arc au fer, la mesure des fréquences se fait par comparaison grâce à un comparateur Beaudoin.

Les facteurs de dépolarisation se déterminent grâce aux marques d'intensité qui sont enregistrées en même temps que les spectres de diffusion à l'aide d'un microphotomètre Moll ou Chalonge.

Comme par suite de la très longue durée de certaines poses, il n'est pas toujours possible de faire deux ou plusieurs clichés d'un même spectre, il s'ajoute aux erreurs déjà signalées, celles qui proviennent d'une très mauvaise précision à cause de surexpositions ou sous-expositions éventuelles. Ceci est en particulier inévitable pour les raies très fortement polarisées fréquentes pour les cristaux.

Dans la grande majorité des cas, les erreurs pour les facteurs de dépolarisation sont donc considérables et de plus très difficiles à chiffrer.

Toutes ces difficultés nous ont conduit à envisager un montage à réception photoélectrique possible depuis la récente création de récepteurs extrêmement sensibles et sûrs.

B. — Réception photoélectrique.

I. — Cellules photoélectriques à multiplicateurs d'électrons. — L'apparition sur le marché des cellules à multiplicateurs d'électrons, a considérablement modifié l'aspect de la photométrie photoélectrique de très faible intensité.

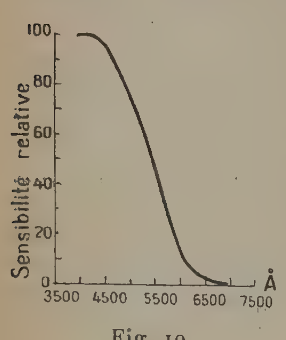


Fig. 10.

L'emploi de cibles multiplicatrices stables à très grande efficacité joint à des couches photosensibles de grands rendements quantiques (jusqu'à 5 o/o dans des cas exceptionnels au maximum de sensibilité, ce qui correspond dans le visible à plus de 100 μA/lumen), et de très faible émission thermique (10^{-14} à 10^{-15} A/cm² à température ordinaire), a abouti à des tubes d'une sensibilité remarquable. Le pouvoir multiplicateur atteint en effet des valeurs de $P = 2$ à 6 pour les tensions accélératrices pratiquement utilisées de 35 à 125 volts, et le nombre d'étages peut atteindre 20.

Pour le modèle IP21 RCA que nous avons utilisé exclusivement, la

sensibilité spectrale est maximum pour 4 200 Å (fig. 10) et elle est alors au niveau de la photocathode de 10 μA/lumen. L'amplification moyenne des 9 étages à focalisation électrostatique (fig. 11) ainsi que la sensibilité moyenne, est donnée en fonction de la tension accélératrice par étage, par la figure 12.

Les différents étages ne débitant que très peu aux faibles éclairements qui nous intéressent (au maximum 1 μA sur l'anode collectrice), il est facile de les alimenter par un diviseur de tension branché aux bornes d'une alimentation stabilisée. La figure 12 montre en effet qu'une stabilité à 0,1 o/o près en tension est nécessaire pour avoir une amplification constante à 1 o/o près.

Avantages des multiplicateurs d'électrons. Bruit. — La cellule à multiplicateurs d'électrons présente de façon immédiate l'avantage de donner dans la grande majorité des cas, un courant de sortie directement mesurable amplifié jusqu'à 5.10^6 fois, ce qui permet le gain d'un amplificateur.



Fig. 11.

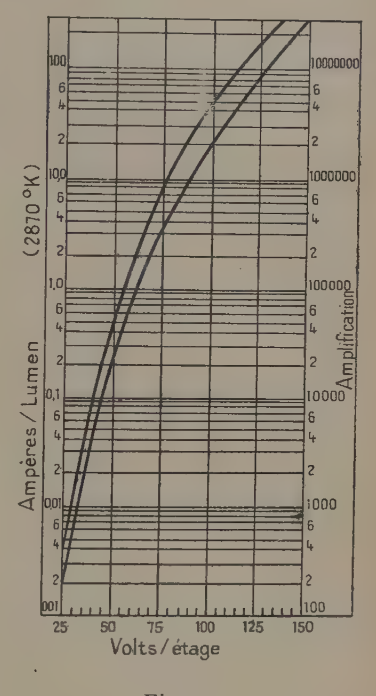


Fig. 12.

Mais surtout, contrairement à l'amplificateur à résistance, elle multiplie le courant initial par P^n et le bruit sensiblement par le même facteur. Autrement dit, le rapport Signal/Bruit ne diminue pratiquement pas.

En effet, soit I_0 le courant émis par la photocathode pour une raison parasite quelconque (émission thermique ou lumière parasite par exemple).

Ce courant s'accompagne de fluctuations (effet shot) [1] de carré moyen :

$$(\overline{i^2})_0 = 2eI_0\Delta f$$

(e, charge de l'électron ; Δf, largeur de la bande de fréquence utilisée).

Cet effet shot est multiplié par P^2 dans le premier étage multiplicateur où le courant devient PI_0, lui-même accompagné d'effet shot. Le carré du bruit à la sortie du premier étage est donc :

$$(\overline{i^2})_1 = 2eI_0\Delta f . P^2 + 2ePI_0\Delta f = 2eI_0\Delta f(P^2 + P).$$

De la même façon, on aura à la sortie du $n^{\text{ième}}$ étage :

$$(\overline{i^2})_n = 2eI_0\Delta f(P^{2n} + P^{2n-1} + \dots + P^n) = 2eI_0\Delta f \frac{P^n(P^{n+1} - 1)}{P - 1}$$

soit sensiblement :

$$(\overline{i^2})_n = 2eI_0\Delta f \frac{P^{2n+1}}{P - 1}.$$

Le rapport α de l'amplification du bruit à l'amplification du courant est donc :

$$\sqrt{\frac{P^{2n+1}}{(P-1)P^{2n}}} = \sqrt{\frac{P}{P-1}}$$

fonction légèrement décroissante de P. Dans les cas usuels avec P compris entre 2 et 6, on a $1{,}4 < \alpha < 1{,}1$.

En fait, nous avons négligé l'émission thermique des cibles multiplicatrices : dans le cas le plus défavorable (si I_0 est exclusivement d'origine thermique) le rapport précédent est augmenté de 10 o/o avec $P = 5$, cette augmentation étant inversement proportionnelle à P. Nous avons aussi supposé P constant ; or P est soumis à des fluctuations statistiques qui augmentent le bruit d'environ 15 o/o. L'expression $\sqrt{P/(P-1)}$ est à multiplier par un petit facteur correctif et α est donc usuellement inférieur à 2.

Précisons l'avantage sur une cellule ordinaire ayant même sensibilité de photocathode et d'émission thermique identique, suivie d'un amplificateur à résistance d'entrée R.

Aux bornes de cette résistance nous avons, en tension, les bruits :

$(\overline{I^2})R^2 = 2eI_0R^2\Delta f$ d'effet Shot.

$(\overline{E^2}) = 4kTR\Delta f$ d'effet Johnson dans la résistance R [2].

(1) SCHOTTKY. *Ann. der Phys.*, 1918, **57**, 541.
(2) JOHNSON. *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 97.

Pour les conditions qui nous intéressent (très faibles courants parasites) le premier terme est négligeable devant le deuxième (car alors $RI_0 \ll 2kT/e = 50$ mV à température ambiante).

Le rapport signal/bruit est donc ici, les signaux étant amplifiés comme I_0 :

$$\sqrt{\frac{RI_0^2}{4kT\Delta f}}.$$

L'avantage de la cellule à multiplicateurs se caractérise donc par la grandeur de $1/\gamma$, avec :

$$\gamma^2 = \frac{I_0R}{2(kT/e)} \cdot \alpha^2$$

tant que Δf est imposé de façon identique aux deux montages par une condition extérieure (par la période d'un galvanomètre par exemple).

La cellule à multiplicateurs est donc d'autant plus avantageuse qu'on a plus de difficultés à utiliser la cellule ordinaire au voisinage des conditions optima d'égalité des effets shot et Johnson, donc que le courant parasite est plus faible.

Pour les bonnes photocathodes $I_0 \sim 10^{-14}$ à 10^{-15} A ; R ne peut dépasser $10^8\omega$ sans difficultés d'isolement exigeant des lampes électromètres de manipulations délicates et causes d'instabilités gênantes. Même dans ces conditions $R = 10^{11}\omega$ constitue un maximum qui impose par ailleurs des constantes de temps devenant rapidement prohibitives. Dans ces conditions limites, on a encore un facteur γ de l'ordre de $1/10$ à $1/20$ et pour les cas courants on détecte avec une cellule à multiplicateurs des signaux au moins 100 fois plus faibles qu'avec une cellule ordinaire.

Il n'en faut pas moins remarquer que l'avantage des multiplicateurs d'électrons n'est marqué que depuis que l'on sait faire des couches photosensibles à très faible émission thermique.

Courant d'obscurité. Limites de sensibilité des cellules à multiplicateurs d'électrons. — Comme nous l'avons vu, les courants parasites et essentiellement ceux qui sont amplifiés par les multiplicateurs, présentent un « bruit » qui limite les plus petits signaux perceptibles.

Le courant thermique dont l'origine est sur la photocathode est $I = P^nI_0$ à la sortie où il présente le bruit :

$$(\overline{i^2})_s^{1/2} = \alpha\sqrt{2eIP^n\Delta f}.$$

Le plus petit signal perceptible est donc :

$$\rho\alpha\sqrt{2eIP^n\Delta f}$$

ρ étant un « facteur de contraste » entre le signal et le bruit dont la valeur est prise habituellement de $\rho = 3$ à 5.

Afin de fixer les idées, le tableau I donne pour $\alpha = 2$, $\Delta f = 0,2$ et $P^n = 10^6$ quelques valeurs du bruit en fonction de $I = I_0 P^n$; il faut noter, comme nous l'avons déjà fait, que le rapport bruit/courant, ne dépend pas de l'amplification (α, pour lequel nous avons pris une valeur maximum, étant mis à part).

Tableau I

I(A)	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}
I_0(A)	10^{-18}	10^{-17}	10^{-16}	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}
$\sqrt{(\overline{i^2})_s}$(A)	5.10^{-13}	$1,5.10^{-12}$	5.10^{-12}	$1,5.10^{-11}$	5.10^{-11}	$1,5.10^{-10}$
$\frac{\sqrt{(\overline{i^2})_s}}{I}$	0,5	0,16	0,05	0,016	0,005	0,0016

Nous avons relevé sur le tableau II les valeurs obtenues pour les différents courants d'obscurité et leurs fluctuations moyennes (avec $\Delta f = 0,2$), de certains de nos tubes dont le tableau III donne les sensibilités relatives à différentes tensions et par conséquent aussi les amplifications.

Tableau II. — *Courants d'obscurité (ampères).*

Tension par étage (v)	Tubes courants n° 8	Tubes courants n° 4	Bons tubes n° 10	Tube exceptionnel : « S » (cf. (¹))	Amplification moyenne $\times 10^{-5}$ (fig. 13)
74		2.10^{-9}		6.10^{-10}	3
86	$120\ 10^{-9}$	$(7 \pm 1).10^{-9}$	15.10^{-9}		6,5
98	$(150 \pm 1).10^{-9}$	$(30 \pm 3).10^{-9}$	$(25 \pm 0,2).10^{-9}$		19
108		$(100 \pm 10).10^{-9}$	$(40 \pm 0,5).10^{-9}$	$(13 \pm 0,3).10^{-10}$	35

(¹) Nous devons ce tube à l'extrême obligeance de M. le Professeur Dejardin que nous prions de trouver ici nos plus vifs remerciements.

TABLEAU III. — *Sensibilités relatives.*

Tension par étage (V)	Tube n° 8	Tube n° 4	Tube n° 10	Tube « S »
86	68	24	7	12
98	144	61	20	29
108		124	53	62

Pour les bons tubes, les fluctuations relevées expérimentalement sont de l'ordre de celles données par le tableau I et à 100 V/ét. avec $P^n = 10^6$ le plus petit signal détectable est d'environ $2 \cdot 10^{-10}$ A. Pour le tube « S » on arrive à $5 \cdot 10^{-11}$ A. avec 108 V/ét.

Le tableau III montre alors que pour un bruit limite donné, il faudra prendre la cellule la plus sensible pour déceler le plus faible signal lumineux ; avec le tube « S » on arrive ainsi à $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ lumen.

En réalité il convient de considérer que le courant d'obscurité mesuré à la sortie n'est pas exclusivement d'origine thermique et que, suivant les causes qui lui donnent naissance, il présente plus ou moins de fluctuations que celles que nous avons calculées, la première alternative étant la plus répandue comme le montre le tableau I.

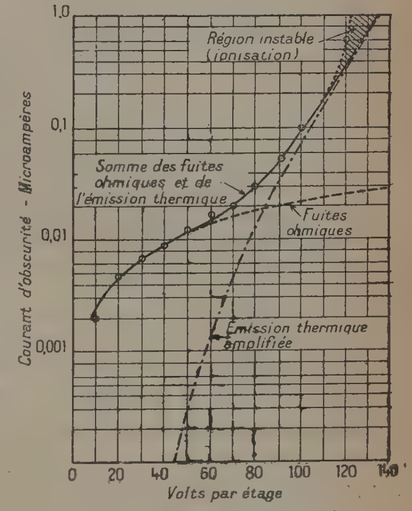
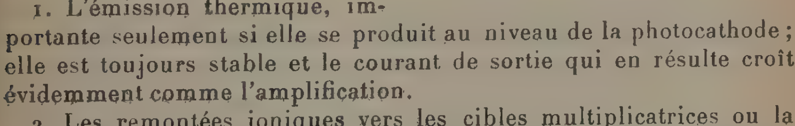


Fig. 13 (selon Engström).



Ces causes sont :

1. L'émission thermique, importante seulement si elle se produit au niveau de la photocathode ; elle est toujours stable et le courant de sortie qui en résulte croît évidemment comme l'amplification.



2. Les remontées ioniques vers les cibles multiplicatrices ou la cathode, d'où émission parasite d'électrons, qui peut se faire aussi par effet de champ sur les arêtes vives. On y remédie par une construction géométrique soignée défavorisant les remontées et les émissions de champ, et par un vide aussi parfait que possible.

Au delà d'une certaine tension accélératrice limite variant selon

les tubes, mais en général comprise entre 110 et 120 volts (fig. 13), ces effets parasites sont à l'origine de décharges créant des fluctuations énormes croissant rapidement avec la tension [1] Cette tension critique peut d'ailleurs être plus basse comme le montre l'exemple du tube n° 4.

3. Les fuites ohmiques dans le tube et ses supports (qui souvent donnent eux seuls des courants de fuites de 2.10^{-9} A avec 100 V/ét.). Ces fuites sont prépondérantes aux très faibles amplifications (fig. 13).

Si ces fuites sont stables, le courant qui en résulte varie linéairement avec la tension et présente pour une valeur mesurée I′ des fluctuations $\sqrt{2eI'\Delta f}$ seulement.

Diminution du courant d'obscurité. — On peut, tout au moins partiellement, agir sur les causes de ces perturbations, par des moyens extérieurs.

Le refroidissement énergique de la cellule diminue le courant d'émission thermique qui varie comme :

$$AT^2e^{-\Phi_0/kT} \qquad (e = 2{,}718\ldots$$

où T est la température absolue de la surface émissive ; il facilite aussi l'adsorption des gaz résiduels des tubes par les parois.

Pour les tubes courants, on observe par refroidissement de 15° à — 190° une diminution de la composante continue atteignant 1 000 et étant encore 100 pour les fluctuations. Ainsi pour le tube n° 4 à 86 V/ét. et à — 190°, on a :

$$I = 10^{-11} \pm 10^{-11} \text{ A.}$$

Ceci montre que les fluctuations d'origine ioniques sont prépondérantes puisqu'elles diminuent plus rapidement que $\sqrt{I}$.

Pour le tube « S » par contre, où les fuites ohmiques gardent longtemps la prépondérance, à 107 V/ét. le courant ne passe que de $(13 \pm 0{,}3).10^{-10}$ A à $(6 \pm 1).10^{-11}$ A. ; il n'y a guère que les fluctuations du courant d'émission thermique qui est très faible.

Les fuites ohmiques extérieures aux tubes sont les seuls accessibles ; elles ont lieu essentiellement au niveau des fils de sortie et des broches ; en effet, la tension totale d'alimentation du tube se trouve entre deux fils voisins distants de 3 mm. Il convient donc d'avoir une propreté rigoureuse des surfaces, d'éviter toutes les aspérités et de placer le tube dans une atmosphère sèche.

Si ces dernières précautions ne causent pas d'inconvénients il n'en va pas de même du refroidissement.

[1] R. W. Engström. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 420.

En effet, pour opérer à basse température, il y a, sans parler des risques de briser les tubes en agissant trop rapidement :

— nécessité d'un montage spécial de refroidissement et consommation d'air liquide ou tout ou moins de carboglace, exigeant une surveillance accrue,

— nécessité de fenêtres de protection au givrage, thermiquement isolées et chauffées et qui diminuent la lumière disponible,

— dangers de givrage sur les parties électriques créant des fuites parfaitement irrégulières et risquant ainsi de faire perdre les avantages attendus, surtout pour le tube S où ils sont limités.

Nous avons donc choisi le tube S parce qu'à température ambiante il donne des résultats au moins égaux à ceux des autres tubes refroidis.

Son refroidissement ne prend de l'intérêt que dans les cas où la lumière parasite qu'il reçoit donne un signal nettement inférieur à son courant d'obscurité.

II. Détection des spectres Raman. — *Conditions à remplir.* — Le choix de la cellule étant ainsi effectué il reste un certain nombre de conditions à remplir afin de détecter les spectres Raman aussi avantageusement que possible.

1. L'isolement et la réception sur une même portion de la photocathode des plus petits domaines spectraux possibles.

2. Pour un domaine spectral fixe, réception du maximum de lumière donc :

— excitation maximum des spectres,

— transmission aussi parfaite que possible des flux lumineux dans des systèmes optiques appropriés.

3. Réception du minimum de bruit, donc :

— minimum de bruit de l'appareil de mesure,

— bande passante Δf étroite.

Nous discuterons ces conditions au fur et à mesure de l'examen du montage.

Excitation du spectre Raman. — Les lampes utilisées jusqu'à présent parce que les seules disponibles dans le commerce, sont les lampes Gallois ordinaires horizontales à vapeur de mercure à basse pression, d'utilisation quasi générale pour l'effet Raman, et dont le régime normal est de 70 V, 3,5 A.

Les études en vue de les utiliser dans les meilleures conditions sous un régime plus poussé ont montré :

1. que la tension aux bornes de l'arc dépend de la température, donc de la pression ; elle est d'autant plus basse que le refroidissement est plus énergique ;

2. que pour une intensité de courant constante, le rendement $\frac{\text{Intensité émise}}{\text{Puissance absorbée}}$ croît linéairement avec la tension ;

3. mais que dans les mêmes conditions, le rapport $\frac{\text{fond continu}}{\text{intensité des raies}}$ croît aussi linéairement avec la tension (fig. 14). L'aspect de la décharge se modifie pour une tension d'environ 45 V : la décharge remplissant tout d'abord tout le tube, devient assez brusquement filiforme.

En outre, le rapport $\frac{\text{fond continu}}{\text{intensité des raies}}$ croît aussi à tension constante avec le courant, mais moins rapidement (fig. 15), alors que le rendement se stabilise.

On voit donc qu'il faut faire un compromis entre l'intensité des raies, l'intensité du fond continu (la largeur des raies variant dans

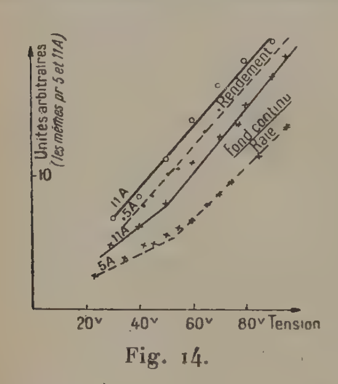


Fig. 14.

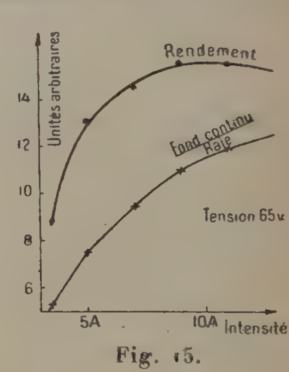


Fig. 15.

le même sens que le fond continu) et le ménagement des lampes. Car, malgré une ventilation des plus énergiques, les lampes fatiguent rapidement et leur durée de vie diminue au point que seules les expériences de courte durée soient possibles.

Dans ces conditions, un régime de 60-70 V et 12 à 10 A semble admissible.

Le nombre des lampes est de 2, symétriquement placées de part et d'autre du tube Raman, sur lequel elles sont projetées par des condenseurs asphériques de très grande ouverture. Pour les expériences autres que les mesures de polarisation, il y a possibilité d'utiliser une troisième lampe installée en dessous du tube et virtuellement doublée par un miroir plan, la place étant insuffisante pour en monter une quatrième. Afin d'utiliser au mieux la lumière de chaque lampe, un miroir cylindrique est placé derrière chacune d'entre elles.

De plus, une ultime augmentation de la lumière diffusée peut être acquise en utilisant des tubes Raman à deux faces plan-parallèles dont la postérieure est argentée.

Spectrographe. Flux disponible. — La décomposition spectrale se fait bien entendu par un spectrographe sur la fente duquel on projette l'image du tube diffusant au moyen d'une lentille achromatique L.

Si $B_{o\lambda}$ est la brillance spectrale du tube Raman vu de la direction de diffusion ($B_{o\lambda}$ est évidemment proportionnelle à l'éclairement d'excitation) et dont on utilise la surface S_0, on a pour le flux émis par le tube pour la longueur d'onde λ :

$$\Phi_{o\lambda} = \pi B_{o\lambda} S_0 \sin^2 U'$$

ce qui, avec $\sin^2 U'/\sin^2 U_1 = (d/d')^2$ donne :

$$\Phi_{o\lambda} = \pi B_{o\lambda} S_1 \sin^2 U_1 \qquad (1)$$

U_1 étant l'angle sous lequel on voit le collimateur de la fente de surface $S_1 = a_1 b_1$ (fig. 18).

Le flux entrant dans le spectrographe est :

$$\Phi_{1\lambda} = \pi B_{o\lambda} S_1 \sin^2 U_1 T_{L\lambda}$$

et le flux sortant :

$$\Phi_{2\lambda} = \pi B_{o\lambda} S_2 \sin^2 U_2 T_{L\lambda} T_\lambda$$

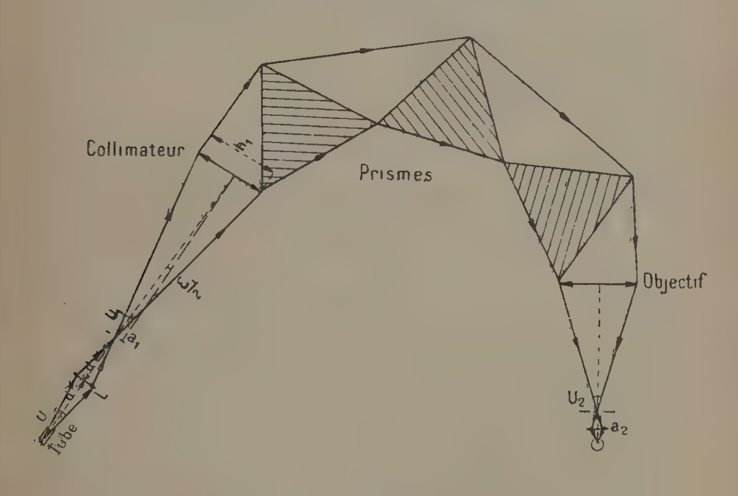


Fig. 16.

où $T_{L\lambda}$ et T_λ sont respectivement les coefficients de transparence de la lentille et du spectrographe et $S_2 = a_2 b_2$ l'image de la fente d'entrée.

Comme l'instrument est aplanétique : $\frac{a_2 b_2}{a_1 b_1} = \frac{\sin^2 U_1}{\sin^2 U_2}$

$$\Phi_{2\lambda} = \pi T_{L\lambda} T_\lambda B_{o\lambda} \sin^2 U_1 a_1 b_1 \quad (2)$$

est finalement le flux reçu par le système récepteur qu'il s'agit de rendre maximum, tout en tenant compte du pouvoir de résolution effectif que l'on s'impose.

Dans l'effet Raman, on peut négliger le pouvoir de résolution ondulatoire δ devant le pouvoir de résolution géométrique P dû à la largeur de la fente. Ce dernier est (1) :

$$P = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \delta \frac{\lambda}{h_1 \varepsilon_1}$$

où $\varepsilon_1 = a_1/f_1$ est la largeur de la fente vue du collimateur et h_1 la largeur du faisceau qui tombe sur le prisme,

avec : $$\delta = e \frac{dn}{d\lambda}.$$

Donc :

$$P = \delta \frac{\lambda f_1}{h_1 a_1} = \frac{2\delta\lambda}{a_1 \sin U_1}$$

$\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ et $h_2 = h_1$: valeurs images correspondantes au minimum de déviation où le « pouvoir amplifiant » des prismes est 1.

e : épaisseur maximum de verre traversé.

L'expression (2) devient donc :

$$\Phi_{2\lambda} = 2\pi T_1 T_{L\lambda} B_{o\lambda} \frac{\lambda b_1}{P} \delta \sin U_1$$

dont les facteurs doivent être aussi grands que possible.

Nous avons vu déjà comment on agissait sur B_0 en augmentant au maximum l'éclairement du milieu diffusant dont la hauteur utilisable limite la valeur de b_1.

L'augmentation des facteurs de transmission est assurée par une parfaite propreté des surfaces optiques et si possible par un traitement antiréfléchissant de toutes les lentilles, d'autant plus efficace qu'on opère toujours dans un domaine spectral peu étendu et parfaitement défini. Pour les prismes le traitement de surface est moins avantageux, puisqu'ils sont toujours utilisés au voisinage de l'incidence brewstérienne, le coefficient de transparence de la composante horizontale étant très voisin de l'unité ; ce que l'on gagne alors avec une couche antireflet pour la composante verticale est perdu au moins partiellement, pour la composante horizontale.

Les facteurs déterminant le choix du spectrographe sont $\delta \sin U_1$.

(1) Boutry. *Optique instrumentale*, Paris, 1946, 131.

On prendra donc l'appareil ayant le plus grand pouvoir séparateur théorique possible et la plus grande ouverture numérique du collimateur. Ce dernier terme dépend peu des instruments existants. C'est donc l'épaisseur de verre traversée ou en général le nombre des prismes qui décidera du choix. Ce résultat est intuitif, car pour avoir un pouvoir séparateur effectif donné c'est l'appareil ayant le plus grand pouvoir de résolution théorique qui permettra l'utilisation de la plus large fente d'entrée.

Nous avons ainsi choisi le remarquable instrument à trois prismes de la Société Générale d'Optique, dont le pouvoir dispersif est de 4,5 Å/mm. à 4 348 Å et 2,8 Å/mm. à 4 047 Å.

Il faut remarquer qu'en réalité les termes b_1 et sin U_1 ne sont pas indépendants. En effet, si b_1 étant maintenant constant, sin U_1 croît (par exemple en augmentant la convergence du collimateur), l'angle $\varphi = b_1/f_1$ croît ; autrement dit, les faisceaux envoyés par les extrémités de la fente, sont de plus en plus inclinés sur la section principale du prisme et les raies images sont courbes avec une flèche notable (théorème de Bravais). Le spectre étant parcouru par une fente droite de surface idéale a_2b_2 exactement égale à l'image théorique de la fente d'entrée (afin de recueillir tout le flux disponible et de conserver tout le pouvoir de résolution), on diminue donc le pouvoir séparateur théorique.

Cet effet risque d'être notable. En effet, l'inclinaison $\varphi/2$, d'un faisceau extrême entraîne pour lui une variation fictive d'indice :

$$dn = \frac{n^2 - 1}{2n} \frac{\varphi^2}{4}$$

pour le prisme d'indice n [1].

Pour les trois prismes, cela donne une variation totale de déviation minimum :

$$3dD_m = 6dn \frac{\sin \frac{A}{2}}{\cos \frac{A + D_m}{2}} \cdot$$

Avec une distance focale objective $f_2 = 180$ cm., la flèche F de l'image parabolique est :

$$F = \frac{3}{4} \frac{n^2 - 1}{n} \frac{\varphi^2}{\sqrt{\frac{1}{\sin^2 A} - n^2}} f_2$$

ce qui, avec la fente utilisée $\varphi = 9/2100$, donne $F = 2,3 . 10^{-2}$ mm. quand $A = 60°$ et $n = 1,65$.

(1) Bouasse. *Optique et Photométrie*, Paris, 1934, 181.

La perte de pouvoir séparateur qui en résulte peut ne pas toujours être négligeable.

Pour le préciser, fixons le pouvoir séparateur obtenu par le spectrographe équipé en monochromateur avec sa fente de sortie a_2b_2. Avec les conventions habituelles sa valeur qui est P avec une fente exploratrice infiniment fine, devient 2/3 P (fig. 17).

Expérimentalement le spectrographe ayant une dispersion de 24 cm⁻¹ à 4 560 Å (à 1 000 cm⁻¹ de la raie 4 358 Å), une fente de sortie de 0.20 mm. donne la séparation de deux raies très fines distantes de 8 cm⁻¹. Les raies Raman n'étant jamais beaucoup plus fines il sera inutile d'utiliser des fentes moins larges et de tenir compte de la flèche F. Par contre, dans l'étude de la structure fine de ces raies il serait désirable d'utiliser une fente exploratrice parabolique.

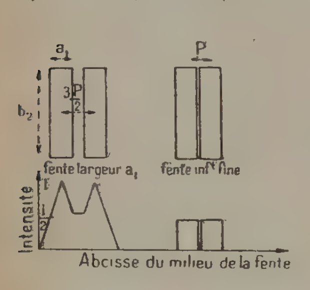


Fig. 17.

Système optique récepteur. — Ce système comporte la fente exploratrice dont nous avons discuté les dimensions, et qui est projetée au moyen d'une lentille toujours sur la même portion de la photocathode de la cellule (afin d'éviter les variations de sensibilité de celle-ci suivant les endroits utilisés). L'ensemble fente-lentille-cellule est donc rigide et du moindre encombrement possible.

La lentille, très convergente (40 dioptries) travaille donc dans les plans antiprincipaux et a une ouverture nettement supérieure à deux fois celle de l'objectif, puisque, selon la position du système récepteur, l'inclinaison des rayons varie de quelques degrés.

Comme la qualité de l'image sur la photocathode n'a aucune importance nous avons pris une lentille unique pour réduire au maximum les pertes de lumière.

III. — Montage de la cellule à multiplicateurs. — *Alimentation.* — L'alimentation peut être constituée par une série de piles ; ce dispositif a l'inconvénient de se détériorer assez rapidement et de ne point permettre commodément la variation continue de la tension d'alimentation.

Nous avons préféré utiliser une alimentation stabilisée avec triodes-rhéostats commandées par un double étage de pentodes amplificatrices, d'un type devenu classique depuis quelques années [1]. Cette

[1] Hunt et Hickmans. *Rev. Sc. Inst.*, 1939, **10**, 6. — Neher et Pickering *Id.*, 1939, **10**, 53.

limentation de la « National Radio » donne une tension variable de 80 à 1 000 volts de façon continue ; étant alimentée par le secteur, 5 minutes après l'allumage, sa sortie enregistrée en opposition à un ccumulateur en plomb, montre à 1 000 volts une constance à ± 0,25 volt près pendant deux heures à la tombée de la nuit en hiver secteur variable alors de ± 8 o/o).

Elle débite sur un diviseur de tension, composé de neuf résistances $= 2,2 . 10^6$ ω, 1 watt, alimentant les multiplicateurs et d'une de /2,2 $= 10^6$ ω pour l'anode, ce qui ne gêne en rien le collectage des lectrons et réduirait le bruit au minimum.

Sur le circuit de l'anode collectrice se trouve l'appareil de mesure u la résistance d'entrée R_E d'un amplificateur ultérieur (fig. 18).

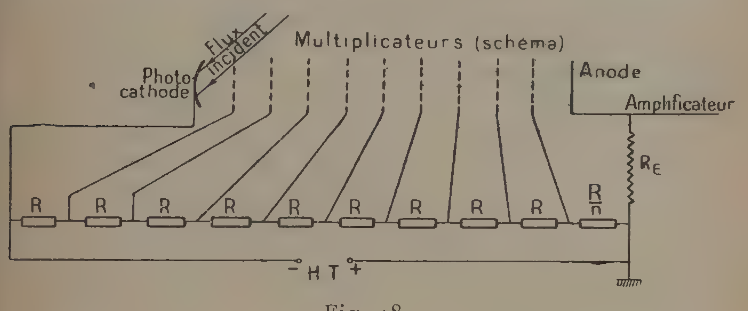


Fig. 18.

Pour des raisons évidentes de sécurité, c'est le pôle positif, du côté e l'appareil de mesure, qui est à la masse à laquelle sont reliés tous es blindages dans lesquels le montage se trouve enfermé.

Cellule proprement dite. — Deux fixations ont été utilisées, hacune avec le souci d'assurer dans toutes les conditions le meilleur solement électrique possible.

La première utilise le support fourni par la RCA sur lequel sont oudés non sans mal les onze fils d'alimentation souples mais fortement isolés, arrivant du diviseur de tension fixe. La base du support st noyée dans de la paraffine soigneusement purifiée, mais qui se raquelant à basse température, perd toute efficacité. De plus, la ontrainte mécanique que les fils contenus dans une grosse gaine de lindage exercent sur la cellule et le chariot est très nuisible à la abilité.

Nous avons donc construit un deuxième dispositif où les fils arriant au chariot ne sont plus qu'au nombre de 2, le diviseur de tension tant solidaire du tube (fig. 19). Les résistances, très petites, sont irectement soudées sur les broches de la base de la cellule, ce qui

assure des contacts parfaits. La base du tube, les résistances et toutes les connexions se trouvent dans une enceinte close en ébonite desséchée par de l'actigel. Les fils d'arrivée, isolés au polystyrène, sont fixés par un anneau et une languette de laiton assurant une rigidité totale; leur blindage est relié à la masse et à la toile de cuivre entourant extérieurement l'enceinte en ébonite.

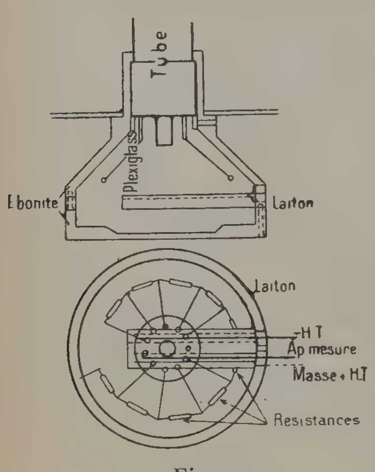


Fig. 19.

Ainsi équipée, la cellule a une fidélité de réponse, pour une position donnée, après des déplacements quelconques, qui est assurée à mieux que $\pm 2 . 10^{-3}$ toutes choses égales d'ailleurs.

La partie supérieure de la cellule est coiffée par un vase Dewar spécial en laiton et maillechort pour permettre le refroidissement. Un orifice convenable porte la monture en ébonite de la lentille de projection et de la fente réceptrice. Ce montage sert, bien entendu, aussi quand on opère à température ordinaire.

IV. — **Amplificateur. Appareil de mesure.** — Le bruit étant à la sortie de la cellule à multiplicateurs utilisée d'environ $3 . 10^{-11}$ A ($\Delta f = 0,2$) et pouvant être réduit par refroidissement, il faudra utiliser un amplificateur pour atteindre ces valeurs.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées : amplificateur basse fréquence, amplificateurs continus à lampes électromètres ou à tubes ordinaires.

Nous n'avons pas utilisé d'amplificateur alternatif avec modulation de la lumière incidente. Ce dispositif a bien l'avantage de supprimer la composante continue du courant d'obscurité et les dérives lentes. Mais ce sont les fluctuations proportionnelles à $\sqrt{\Delta f}$ qui sont les plus gênantes ; leur diminution exige des bandes passantes très étroites ce qui conduit à des montages délicats puisque la fréquence de modulation doit rester fixe à l'intérieur de ces bandes. En outre, les détecteurs ont le désavantage de ne pas donner de réponse linéaire.

L'emploi délicat des tubes électromètres n'est pas indiqué dans notre problème d'amplification de courants relativement grands. Ces tubes entraînent toujours des difficultés, dont la plus banale est la dérive de zéro ; il est possible de la diminuer surtout depuis l'appa-

rition récente de tubes doubles à une seule cathode permettant des montages compensés plus sûrs. Par ailleurs la linéarité n'est assurée que dans des domaines trop restreints ce qui oblige à changer les résistances d'entrée à l'aide de commutateurs présentant toujours des différences de potentiel de contact capricieuses qui rendent illusoire toute fidélité.

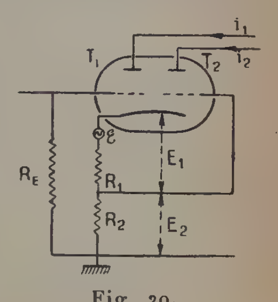


Fig. 20.

Amplificateur continu à compensation (Miller) [1]. — Nous avons donc utilisé un amplificateur continu, employant un montage récent, légèrement modifié, de compensation de dérive de cathode. Cette dérive due à des variations lentes surtout des tensions de chauffage, mais aussi des différences de potentiel de contact et du travail de sortie des électrons, peut être représentée fictivement par une source de tension parasite ε, dans le circuit de cathode unique de la double triode d'entrée T_1T_2 (fig. 20).

Pour le signal parasite ε, on a des variations de tensions E_1 et E_2, et des courants plaque i_1 et i_2, reliés par :

$$\Delta E_1 = \varepsilon + R_1(\Delta i_1 + \Delta i_2)$$
$$\Delta E_2 = R_2(\Delta i_1 + \Delta i_2)$$

avec :

$$\Delta i_1 = - s_1(\Delta E_1 + \Delta E_2)$$
$$\Delta i_2 = - s_2 \Delta E_1$$

où s_1 et s_2 sont les pentes de T_1 et T_2.

Donc :

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_1 - s_1R_2(\Delta E_1 + \Delta E_2) - s_2R_2\Delta E_1 = \frac{1 - s_2R_2}{1 + s_1R_2}\Delta E_1.$$

Pour que Δi_1 soit nul, il suffit donc que le numérateur de la fraction précédente le soit ; la pente de T_2 doit être l'inverse de sa résistance de polarisation. La figure 21 résume les résultats expérimentaux traduits en mV sur la grille d'entrée, obtenus pour l'effet des variations relatives $\Delta T/T$ des tensions de chauffage sur une 6J6 et une 6SC7 et les compare à une triode ordinaire conventionnelle (selon Miller).

Pour la 6SC7 que nous avons utilisée, on voit qu'une variation de chauffage de 2.10^{-2} a le même effet que 10^{-4} V sur la grille d'entrée. Or avec une alimentation de chauffage constituée par une batterie d'accumulateurs en plomb e_1, de très faible résistance interne r et ne

(1) S. E. MILLER. *Electronics*, novembre 1941, **14**, 27. — Y. P. YU. *Electronics*, août 1946, **19**, 99.

débitant que quelques millièmes de son courant maximum, grâce à une batterie tamponneuse E (fig. 22), la constance du courant de

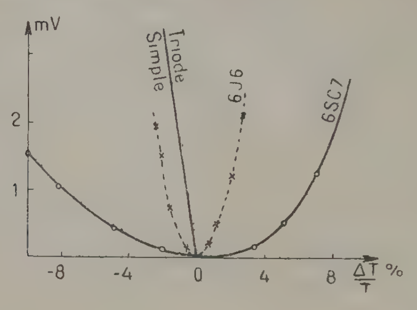


Fig. 21.

chauffage est certainement assurée au millième. En effet, le facteur de régulation théorique :

$$\frac{1}{1+\frac{R}{r}} \times \left(1+\frac{R}{\rho}\right) \approx 200$$

est atteint expérimentalement grâce à des connexions très soignées.

Ce premier étage où la moitié T_1 de la 6SC7 n'amplifie qu'environ 25 fois en tension et où T_2 joue le rôle de compensatrice, est suivi de deux triodes (fig. 23) (ou pratiquement d'une double triode 6SN7), attaquées en opposition de phase pour supprimer l'énorme contre-réaction dans la très grande résistance de polarisation des cathodes.

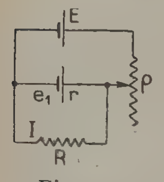


Fig. 22.

$E = 8{,}4\ V \quad R = 8\,\omega$

$e_1 = 6{,}3\ V \quad \frac{R}{\rho} = 3$

$r = 10^{-2}\,\omega$

La haute tension est donnée par une batterie d'accumulateurs au plomb (capacité 3 A/h.) sur laquelle sont branchées directement les connexions intermédiaires. La constance du point à 120 V est particulièrement importante, ses variations éventuelles étant intégralement amplifiées par le deuxième étage. Les résultats sont très satisfaisants à condition d'isoler parfaitement ces batteries et en particulier en soignant la propreté extérieure des bacs.

On réduit jusqu'à 1,8 μV/min. pendant plusieurs heures la dérive moyenne de cet amplificateur au prix d'un réglage long et délicat, mais stable et à condition de blinder intégralement l'appareil et son alimentation.

Comme cette dérive est très régulière, c'est l'effet « flicker » de la

cathode du premier tube, non compensé à cause de ses origines locales, qui limite la sensibilité ; il n'est pas possible de déceler un signal de moins de 8 μV sur la grille d'entrée. La résistance R_E maximum pouvant être de l'ordre de 10^7 ω on voit néanmoins que l'on atteint sans difficulté le bruit minimum de la cellule sans être gêné par l'effet « flicker ».

Grâce à la haute tension portée à 280 V, la linéarité est assurée à 1 o/o près jusqu'à un signal de 2.10^{-2} V ; le domaine de mesure est donc supérieur à celui des lampes électromètres et permet l'utilisation d'une résistance de charge unique.

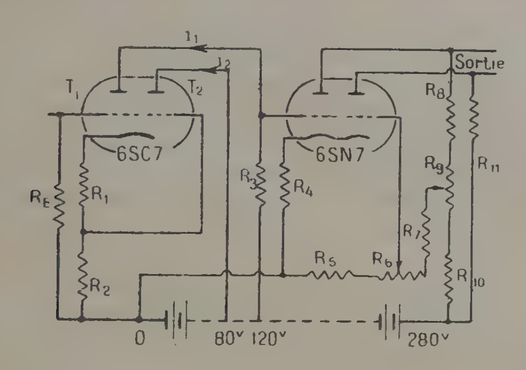


Fig. 23.

$R_E = 3.10^6$ ohms	$R_6 =$ pot. 2.10^4 ohms
$R_1 = 2\,000$ ohms	$R_7 = 3.10^6$ ohms
$R_2 = 2\,100$ ohms	$R_8 = 2.10^4$ ohms
$R_3 = 7.10^5$ ohms	$R_9 =$ pot. 1 000 ohms
$R_4 = 1{,}2.10^4$ ohms	$R_{10} = 1\,000$ ohms
$R_5 = 1{,}2.10^6$ ohms	$R_{11} = 2{,}2.10^4$ ohms

L'amplification de ce montage est considérable ; comme elle atteint 800 en tension, l'utilisation d'un enregistreur à plume est même possible.

Quoique cela soit inutile ici, il est possible de gagner encore sur la limite de détectabilité en réduisant l'effet flicker proportionnel au carré du débit de cathode, par diminution de la tension de chauffage du premier tube (cela réduit aussi l'amplification pour laquelle il subsiste une marge).

Nous avons pensé utiliser à l'entrée une double triode à chauffage direct dont l'effet flicker est bien plus discret. Malheureusement, les catalogues ne mentionnent pas de tube de ce type et les lampes électromètres doubles qui permettraient de compenser la faiblesse de leur amplification par l'augmentation de la résistance d'entrée, ne

satisfont pas aux conditions de la compensation de Miller (pente trop faible, vis-à-vis du courant-plaque).

Appareil de mesure. — L'amplificateur ayant une bande passante s'étendant de 0 à environ 10 000 cycles, il faudra imposer la bande la plus étroite possible par l'appareil de mesure, ce qui est facile puisque $\Delta f = \frac{1}{T}$, T en étant la période.

Cet appareil peut être un millivoltmètre enregistreur. Pratiquement, nous utilisons un galvanomètre de 5 sec. de période, monté en voltmètre à plusieurs sensibilités grâce à des shunts convenables afin de pouvoir utiliser tout le domaine de linéarité de l'amplificateur. Eclairé par trois lampes, il donne 3 spots à 100 mm. de distance, enregistrés sur un papier photographique de 120 mm., dont on augmente ainsi la largeur apparente. Un relaxateur à dilatation, monté sur le circuit d'éclairage, permet de pointiller les enregistrements afin de les reconnaître les uns des autres sur le même papier.

L'appareil de mesure étant à la haute tension, il faut l'isoler très soigneusement pour éviter les courants de fuite à la masse. Des supports non hygroscopiques en plexiglass conviennent parfaitement.

V. — **Obtention des spectres.** — *Exploration des spectres.* — Le système optique récepteur est monté sur un chariot entraîné par une vis (pas de 2 mm.) de telle façon que la fente exploratrice parcoure le

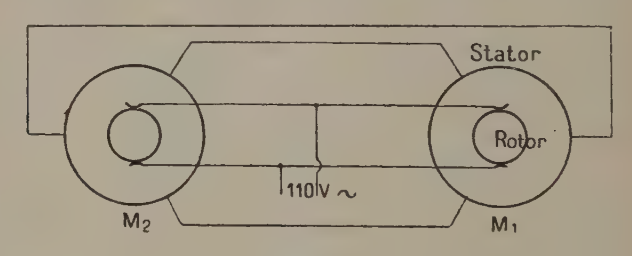


Fig. 24.

plan focal objectif du spectrographe. Cette vis est elle-même entraînée par un système réducteur de rapport 1/225.

Le tout se fixe exactement comme le châssis des plaques photographiques et peut s'enlever instantanément.

L'entraînement du démultiplicateur se fait à l'aide de deux moteurs asservis dont l'un M_1 actionne le démultiplicateur et est commandé par l'autre M_2, lui-même entraîné par un moteur M de vitesse réglable (fig. 24).

Ce système a l'avantage de laisser toute liberté de mouvement ver-

tical à la totalité du système explorateur et donne moins de vibrations qu'une transmission mécanique « souple ». Pour ne pas troubler le fonctionnement de l'amplificateur il faut éviter entièrement les étincelles aux bagues des rotors M_1 et M_2. On y parvient aisément en adaptant des balais de grande surface en nickel, énergiquement serrés sur les bagues. Un graissage très discret quoique gênant les contacts électriques, donne d'excellents résultats en évitant tout début de grippage et par là même tout risque d'étincelles.

Sur l'arbre de M_2 est monté un autre réducteur de rapport 1/3 600, 1/7 200 et 1/15 100 entraînant le tambour enregistreur sur lequel se projettent les spots du galvanomètre.

L'entraînement du système M_1M_2 peut se faire à des vitesses variant de 20 à 2 800 t./min. car il est nécessaire d'adapter la vitesse d'exploration au pouvoir séparateur désiré et à la période de l'appareil de mesure; en outre, pour éviter les pertes de temps dans les mesures de polarisation, il faut pouvoir revenir rapidement au point de départ (les jeux qui subsistent toujours dans la vis et les engrenages excluent toute possibilité de superposition de deux spectres identiques enregistrés dans l'aller et le retour).

Longueurs d'ondes; intensités; polarisations. — L'étalonnage en longueur d'onde, pour une largeur de fente donnée (les fentes n'ont qu'un côté mobile) est fait, à un tour de vis près, une fois pour toutes.

A cet effet, tous les tours de vis, des éclairs étalonnés, tracent un trait sur l'enregistrement. Ces éclairs sont produits par la décharge d'un condensateur dans une lampe, commandée par une pointe de platine tournant avec la vis et entrant en contact avec du mercure. Il convient de blinder au maximum les canalisations de ce circuit et de les éloigner des circuits de mesure où l'on risque d'induire des signaux parasites.

Les mesures correctes d'intensité nécessitent des précautions comme pour la méthode photographique d'ailleurs (1). On peut en effet avoir affaire à des raies ayant tous les états de polarisations. Comme le spectrographe est fortement sélectif à l'égard de la lumière polarisée on ne peut se contenter de lire leurs intensités d'après la hauteur des raies enregistrées, ou mieux d'après leur surface (puisque les raies sont explorées par une fente de largeur finie).

Soit T_I le facteur de transmission global de l'appareil (y compris la réponse sélective de la photocathode (2) pour la vibration verticale I, T_i celui pour i et $\rho = i/I$ le facteur de dépolarisation.

(1) D. H. Rank. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 798.
(2) D. H. Rank, R. J. Pfister et H. Grimm. *Idem*, 1943, **33**, 31.

L'intensité totale exacte est $I + i = \mathfrak{I}_e = (\rho + 1)I$, alors que l'intensité totale mesurée est $\mathfrak{I}_m = T_I I + T_i I$. On a donc :

$$\mathfrak{I}_e = \mathfrak{I}_m \frac{1 + \rho}{T + \rho}$$

au facteur T_i près et si on prend $T = T_I/T_i$.

Cela permet la comparaison des raies assez voisines, T ne variant pas dans les domaines spectraux peu étendus (fig. 25) (on peut tenir compte, si cela est nécessaire, de la variation de sensibilité de la couche sensible grâce à la courbe de la figure 10).

Comme pour la méthode photographique, on peut placer sur la fente d'entrée, une lame demi-onde pour rendre T voisin de 1 ; les deux portions de cette lame sont chacune devant des fenêtres identiques faites dans le volet placé devant la fente et dont on utilise soit l'une, soit l'autre, quand on enregistre i ou I. Le procédé n'est pas commode ; l'étalonnage doit se faire de toute façon et surtout T varie énormément avec la position de la lame qui, de plus, absorbe près de 20 o/o de la lumière incidente.

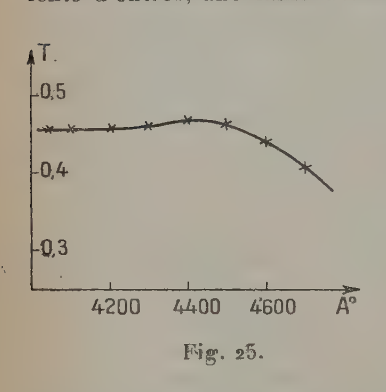


Fig. 25.

Pour la mesure de T, de grandes précautions sont à prendre pour avoir une source de lumière naturelle constante dont on prend successivement i et I à l'aide d'un polaroïd. La disposition des appareils ne permettant guère l'emploi d'un diffuseur éclairé de côté, nous avons éclairé par transparence un verre opale très épais (5 mm.) par une lampe opale placée à quelques dizaines de centimètres, la lumière parasite étant arrêtée par un tube soigneusement noirci. Sans ces précautions, le facteur de dépolarisation de la source peut être de 1,05.

Dans les mesures d'intensité relatives des raies nous sommes donc ramenés à déterminer d'abord le facteur de dépolarisation en mesurant successivement i_m et I_m par interposition d'un polaroïd. On a donc :

$$\rho = \frac{i}{I} = T\rho_m.$$

Ces résultats ne sont bien entendu valables que pour une intensité d'excitation constante pendant toute la durée des enregistrements de i et I.

Les lampes étant alimentées par une batterie d'accumulateurs de plusieurs milliers d'ampères-heures, leur régime, même poussé, est en général constant à mieux que 1 o/o près. Afin de s'en assurer, il

suffit de placer au voisinage du corps diffusant, une cellule photoélectrique ordinaire et d'enregistrer sa réponse sur le même papier que les spectres Raman.

Une solution plus correcte consiste à prendre pour témoin la diffusion Rayleigh avec une deuxième cellule à multiplicateurs, placée dans le plan focal du spectrographe et recevant la lumière Rayleigh de la raie verte par exemple. Cette cellule est également témoin de la constance de la tension d'alimentation si les deux systèmes de multiplicateurs sont branchés en parallèle. Par contre ce procédé ne contrôle pas l'intensité lumineuse pendant que se fait le passage de la mesure de i à celle de I.

Résultats obtenus. Améliorations possibles. — La mise au point de ce montage a été retardée par la difficulté d'obtenir de bonnes

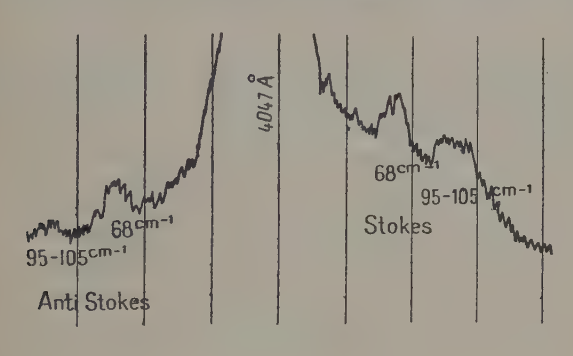


Fig. 26.

cellules photoélectriques et l'impossibilité de se procurer des sources d'excitation d'une puissance unitaire de quelques kilowatts.

Cet appareil n'a donc apporté qu'une contribution modeste vis-à-vis des résultats obtenus par voie photographique.

L'étude des cristaux est rendue difficile à cause de leur petite taille et de leur bas point de fusion, les lampes à régime élevé émettant un rayonnement infrarouge très intense. Le benzène notamment malgré tous les filtres et refroidissements possibles n'a pas été en mesure de supporter une seule expérience.

Nous avons néanmoins pu obtenir en quelques minutes (au prix d'une fusion partielle) le spectre de basse fréquence d'un cristal de diphényléther de 14 mm. de longueur dans une position où n'apparaissent que les raies 68,95 et 105 cm^{-1} (fig. 26). L'obtention du cliché photographique au même spectrographe exige environ 20 heures avec une lampe (au régime normal).

Grâce à la forte diffusion du benzène liquide, nous avons déter-

miné expérimentalement la correction de convergence pour la raie totalement symétrique à 991 cm^{-1}. Le coefficient de dépolarisation ρ est mesuré pour différents demi-angles θ et θ' du faisceau incident dans l'air et dans le liquide (en fait, ces angles sont encore plus réduits par la présence de la caustique) (tableau IV).

Tableau IV

Diaphragme n°	Diamètre	θ	θ'	ρ
0	133 mm	30°	19°5	0,22
I	94 »	22°	15°	0,19
II	67 »	16°	12°	0,135
III	47 »	12°5	8°	0,09
IV	33 »	8°	5°5	0,065

La valeur limite pour ρ est donc très voisine de 0,05 donc légèrement inférieure à la valeur donnée par Cabannes et Rousset [1] ($\rho = 0{,}06$), mais supérieure à celle de Rank [2] ($\rho = 0{,}038$).

L'erreur introduite par la convergence du faisceau, difficile à calculer de façon sûre (les répartitions d'intensité sur le condenseur peuvent varier considérablement d'un montage à l'autre, ne serait-ce qu'à cause de l'emploi de miroirs postérieurs) est donc ici bien supérieure à celle mesurée par Cabannes et Rousset [3] sur la raie Rayleigh de CO_2 (où pourtant l'angle θ' est égal à l'angle θ dans l'air). Il convient donc, dans le cas de mesures précises de diaphragmer très fortement le faisceau excitateur.

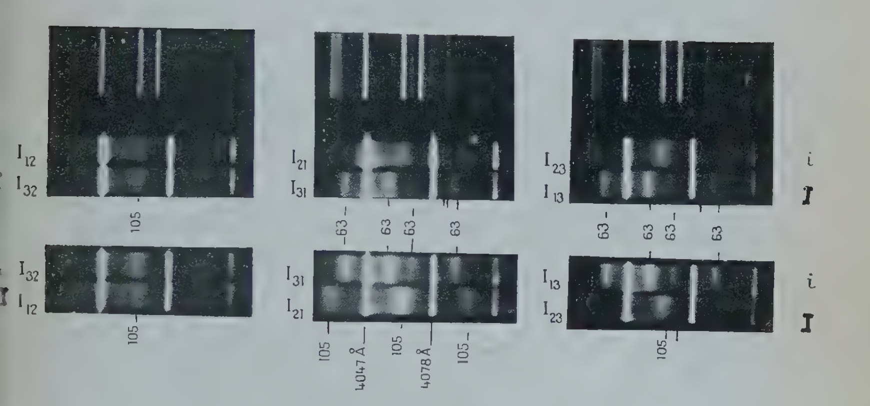
Les possibilités de notre montage seront considérablement augmentées par l'installation de lampes à très grande puissance dont M. Dupeyrat achève la mise au point au Laboratoire de M. Cabannes. Leur refroidissement par une enveloppe extérieure d'eau permettra l'étude des cristaux très fusibles.

Une amélioration ultérieure ne pourrait plus être acquise que par le remplacement des prismes par un réseau-échelettes de luminosité bien supérieure [4]. Ce dispositif permettrait de laisser le récepteur fixe en faisant tourner le réseau ; de plus, l'excitation en lumière verte ou jaune (souhaitable pour les corps fluorescents) serait facilitée grâce à la dispersion normale du réseau.

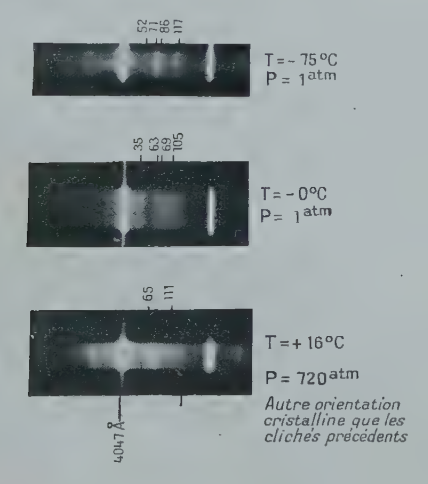
(1) J. Cabannes et A. Rousset. *Ann. de Phys*, 1933, **19**, 233.
(2) D. H. Rank. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1948, **38**, 281.
(3) J. Cabannes et A. Rousset. *Journ. de Phys. et Rad.*, 1940, **1**, 181.
(4) R. F. Stamm et J. J. Whalen. *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 1946, **36**, 2.

Annales de Physique
12e Série, t 6 (Mai-Juin 1951).

BENZÈNE
CRISTAL
raies de basse fréquence



influence de la t° et de la pression



MASSON ET Cie, ÉDITEURS

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux.

A. — Notations.

Pour l'étude de la polarisation nous avons donné successivement à la vibration excitatrice toutes les orientations possibles par rapport aux axes 1, 2, 3 des indices principaux du cristal, dont les directions sont toujours confondues avec le trièdre des directions moyennes d'éclairement, de diffusion et de la verticale. Nous avons mesuré pour chaque raie le facteur de dépolarisation ρ des faisceaux diffusés, autrement dit, le rapport des intensités i/I des vecteurs électriques horizontaux et verticaux.

Ces grandeurs sont caractérisées par deux indices correspondant à l'axe du cristal auquel sont parallèles respectivement les vecteurs diffusé et incident. On peut donc caractériser ρ par un rapport de termes à double indice dont la figure 27 donne un exemple de détermination.

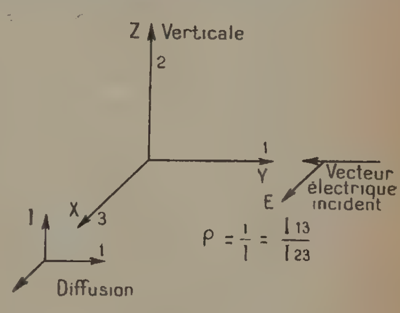


Fig. 27.

Il y a six positions possibles pour le cristal ; pour chacune d'elles, on peut exciter par un vecteur parallèle à Ox ou Oz.

On mesure donc douze facteurs ρ, où les mêmes termes se retrouvent fréquemment (deux fois pour les diagonaux I_{ii} et trois fois pour les autres I_{ij}).

Dans les cas où les valeurs des neuf termes sont indépendantes de la position dans laquelle on les a obtenues, nous résumerons nos résultats en les portant dans un tableau à double entrée toujours symétrique ($I_{ij} = I_{ji}$) où la valeur de l'un des termes est arbitrairement fixée.

B. — Raies de basse fréquence.

Ces raies donnent des résultats particulièrement simples ; souvent elles sont de polarisation nulle ou infinie et les résultats peuvent toujours se représenter par un tableau.

1. **Benzène.** — Les raies observées étant toujours larges, à l'aspect de bandes, leur centre n'est pointé qu'avec une précision souvent réduite.

A la température de $0^{o} \pm 2$ on les trouve à première vue au nombre de 5 :

$35\ cm^{-1} \pm 2$	de demi-largeur	$8\ cm^{-1}$ en fente fine,
$63\ cm^{-1} \pm 3$	» »	$15\ cm^{-1}$ » »
$69\ cm^{-1} \pm 3$	» »	$8\ cm^{-1}$ » »
$105\ cm^{-1} \pm 4$	» »	$20\ cm^{-1}$ » »

et une raie très faible et très fine également à $105\ cm^{-1}$. visible seulement dans les clichés où la précédente est absente.

Les polarisations de caractères très simples de ces raies se représentent parfaitement par les tableaux suivants :

35 et 69 cm^{-1}

$I_{11} = 0$	$I_{12} = 0$	$I_{13} = 0$
$I_{21} = 0$	$I_{22} = F$	$I_{23} = 0$
$I_{31} = 0$	$I_{32} = 0$	$I_{33} = ttf$

63 cm^{-1}

F	o	FF
o	o	o
FF	o	F

105 cm^{-1}

o	m	o
m	o	F
o	F	o

105 cm^{-1}

o	?	o
?	ttf	?
o	?	o

avec : FF, très fort ; F, fort ; m, moyen ; f, faible ; tf, très faible ; ttf, extrêmement faible.

La raie 63 cm^{-1} n'est unique qu'en apparence : un examen approfondi des spectres où cette raie apparaît à la fois en *i* et I montre que les termes I_{33} et I_{11} correspondent à des fréquences très légèrement supérieures à celles des termes I_{13} et I_{31}. La différence des fréquences, difficile à apprécier, est de l'ordre de 1,5 à 2 cm^{-1}.

Basses températures. — Nous avons porté sur le tableau V, les fréquences et les demi-largeurs des raies obtenues jusqu'à des températures de -85°. Les résultats relatifs à $T = -50^{o}$ sont assez incertains, la température ayant varié accidentellement de façon considérable.

TABLEAU V

T°	$\nu\ cm^{-1}$	1/2 l.	$\nu\ cm^{-1}$	1/2 l.	$\nu\ cm^{-1}$	1/2 l.	$\nu\ cm^{-1}$	1/2 l.	avec : $\frac{\Delta\nu}{\nu} \leqq \pm 3$ o/o
0° . . .	35	8	63	15	69	8	105	20	
$-37^{o} \pm 2$	45	6	69	10	78	6	112	8	
$-50^{o} \pm 8$.	47		70		82		110		
$-75^{o} \pm 2$.	52	6	71	9	86	6	117	7	
$-85^{o} \pm 2$.	53		74		?		117		

On remarque que ces raies proviennent respectivement des raies 35, 63, 69 et 105 cm^{-1} obtenues à 0° ; la diminution de largeur et l'augmentation des fréquences est particulièrement rapide entre 0° et — 40°. On note que les raies provenant de 35 et 69 cm^{-1} restent néanmoins les plus fines.

Hautes pressions. — Les clichés obtenus ont tous les deux été faits à une pression de 720 atmosphères ; avec les orientations utilisées, les seules raies qui apparaissent ont les fréquences 65-66 cm^{-1} et 111-112 cm^{-1} données par des mesures répétées, et proviennent des raies 63 cm^{-1} et 105 cm^{-1} obtenues dans les conditions ordinaires.

Le benzène ne fondant qu'à 27° sous 700 atm. nous avons pu laisser le cristal à la température ambiante soit 16°.

Benzène surfondu. — Jusqu'à la température limite accessible de — 11°, il n'a pas été possible de relever la moindre trace de structure fine autour de la raie Rayleigh.

2. Diphényle. — Malgré un fond continu souvent intense, on suit le comportement de quatre raies dont les fréquences et les demi-largeurs sont :

42,5 ± 1,5 cm^{-1}	de demi-largeur		4 cm^{-1}
55 ± 1,5 cm^{-1}	»	»	5 cm^{-1}
85 ± 5 cm^{-1}	»	»	12-14 cm^{-1}
91 ± 5 cm^{-1}	»	»	12-14 cm^{-1}

Les deux dernières sont toujours floues et en général d'intensité très moyenne ; elles ne sont séparables que grâce à leurs polarisations différentes.

Globalement, les polarisations de ces raies se résument par les tableaux :

42,5 cm^{-1}			55 cm^{-1}			85 cm^{-1}			90 cm^{-1}		
o	f	o	F	o	FF	o	m	o	F	o	tf
f	ttf	FF	o	o	o	m	o	tf	o	FF	o
o	FF	o	FF	o	F	o	tf	o	tf	o	o

3. Diphényléther. — Les six raies que l'on obtient pour ce corps ont été étudiées pour dix des douze positions possibles. Leurs fréquence et demi-largeurs sont :

22 cm^{-1} ± 1	de demi-largeur		4 cm^{-1}
37 cm^{-1} ± 1	»	»	4 cm^{-1}
49 cm^{-1}			
68 cm^{-1} ± 2	»	»	7 cm^{-1}
100 cm^{-1} ± 5	»	»	10 cm^{-1}
107 cm^{-1} ± 5	»	»	10 cm^{-1}

et leur polarisation se traduise par les tableaux :

	$22\ cm^{-1}$	
F	F	o
F	FF	?
o	o	o

	$37\ cm^{-1}$	
o	o	F
o	o	o
F	o	o

	$68\ cm^{-1}$	
o	o	F
o	m	m
F	m	FF

	$100\ cm^{-1}$	
F	F	FF
F	o	o
FF	o	f

	$107\ cm^{-1}$	
o	o	o
o	o	FF
?	FF	o

La raie $49\ cm^{-1}$ est d'intensité tellement faible qu'il est impossible d'en donner des résultats sûrs.

La séparation des raies 100 et $107\ cm^{-1}$ n'est possible que grâce à leurs caractères de polarisation complémentaires.

Notons que le terme I_{23} de la raie $22\ cm^{-1}$ apparaît dans un cliché ($\rho = I_{23}/I_{33}$) et pas dans les autres.

4. Diphénylméthane. — Toutes les huit positions étudiées montrent au voisinage de la raie Rayleigh, un fond continu s'étendant jusqu'à $\pm 110\ cm^{-1}$ terminé de façon assez nette par une raie se détachant sur ce fond et dont le centre est à $100\ cm^{-1} \pm 5$. En outre, il apparaît une raie à $27\ cm^{-1} \pm 2$.

Les tableaux habituels auront donc toutes leurs cases occupées (tous les termes ayant été obtenus dans les clichés effectués) sans qu'il soit possible de faire une évaluation d'intensité.

5. Anthracène. — Comme nous l'avons déjà signalé, nous n'avons pu obtenir le spectre de basse fréquence de l'anthracène que par excitation par la raie verte 5461 Å du mercure. La faible dispersion des spectrographes dans cette région limite, malgré la bonne définition des raies obtenues, la précision de la mesure des fréquences que nous avons seule considérée. Pour être sûrs d'obtenir toutes les raies possibles, nous avons donné au cristal successivement les trois orientations nécessaires à l'obtention de tous les termes en lumière excitatrice naturelle. Nous avons noté ainsi les fréquences 48 ± 4, 68 ± 5 et $120 \pm 8\ cm^{-1}$ avec des demi-largeurs de l'ordre de $7\ cm^{-1}$, sans qu'il soit possible d'observer de dédoublements.

C. — Raies internes.

Dans les quelques cas où cette étude n'a pas encore été faite, nous commencerons par donner les résultats des mesures de polarisations pour les liquides.

1. Benzène. — Les fréquences des raies internes que nous avons observées dans les conditions ordinaires sont, dans les limites de la précision des mesures, celles qui sont admises pour le liquide (1). On n'observe pas non plus de modification pour le cristal à basse température ou à haute pression.

Quant aux mesures de polarisation, seuls les résultats relatifs aux raies 605 cm^{-1}, 1 178 cm^{-1} et 849 cm^{-1} peuvent être mis sous forme de tableaux d'intensité. Les deux premiers sont très semblables avec prédominance du terme central :

605 cm^{-1}

11	10	8
10	24	10
8	10	12

1 178 cm^{-1}

6	12	7
12	24	10
7	10	10

alors que pour le troisième on a qualitativement (à cause de la grande différence des valeurs de certains termes) :

849 cm^{-1}

FF	tf	FF
tf	FF	tf
FF	tf	FF

Par contre, pour la raie 991 cm^{-1}, les résultats donnés ci-dessous (tableau VI), ne sont pas traduisibles par un tableau d'intensité comme les précédents.

Tableau VI

$\rho = \frac{I_{21}}{I_{11}} = 0$	$\rho = \frac{I_{32}}{I_{22}} = 0,05$	$\rho = \frac{I_{21}}{I_{31}} = 0,25$	$\rho = \frac{I_{23}}{I_{13}} = 0,4$
$\rho = \frac{I_{31}}{I_{11}} = 0,15$	$\rho = \frac{I_{23}}{I_{33}} = 0,15$	$\rho = \frac{I_{31}}{I_{21}} = 0,9$	$\rho = \frac{I_{32}}{I_{12}} = 0,7$
$\rho = \frac{I_{12}}{I_{22}} = 0$	$\rho = \frac{I_{13}}{I_{33}} = 0,15$	$\rho = \frac{I_{13}}{I_{23}} = 0,6$	$\rho = \frac{I_{12}}{I_{32}} = 0,5$

On voit en particulier que dans les deux dernières colonnes, les valeurs qui se suivent deux à deux et qui devraient être inverses ne le sont pas.

Pour les raies 1 585 et 1 606 cm^{-1}, de même que pour le doublet 3 048-3 062 cm^{-1}, il est impossible de donner des résultats tant soit peu sûrs, à cause des empiétements de raies. La raie 3 062 cm^{-1} pré-

(1) Voir par exemple : K. W. F. Kohlrausch. *Der Smekal Raman Effekt Ergänzungsband*, Berlin, 1938, 160.

sente pourtant qualitativement les mêmes caractères que la raie 991 cm^{-1}.

2. Diphényle. — Les auteurs ayant étudié ce corps donnent des spectres légèrement différents suivant qu'il s'agit du liquide ou du solide. C'est pourquoi il nous a paru désirable de faire des mesures précises des fréquences dans ces deux cas.

Le tableau VII donne nos résultats comparés à ceux de Donzelot (1) et de Mukerji (2) pour le liquide, et à ceux d'Aziz (3) et Singh (4) pour le solide. Nous donnons également les polarisations des raies du liquide et un ordre de grandeur des intensités, ce qu'il est impossible de faire pour le cristal, les intensités variant souvent de façon considérable en passant d'une orientation à l'autre.

On voit que les différences entre liquides et solides sont essentiellement localisées aux raies de fréquence très basse : la raie 405 cm^{-1} d'intensité moyenne est absente dans le solide où il apparaît par contre une raie, aux environs de 165 cm^{-1}.

Par ailleurs, grâce à des différences de polarisation, nous avons mis en évidence quelques dédoublements pour les raies du cristal.

Pour les plus importantes de ces raies, nous avons examiné dans la mesure du possible, les polarisations obtenues pour les différentes orientations du cristal.

Les raies 140, 161 et 243 cm^{-1} sont toujours noyées dans un fond continu intense qui interdit même toute estimation. Les raies de l'hydrogène à 3 044 et 3 063 cm^{-1} sont trop faibles pour permettre d'en donner des résultats sûrs (la raie excitatrice 4 047 Å est, en effet, assez fortement absorbée par le cristal lui-même).

Les raies 324, 1 141, 1 157 et 1 270 cm^{-1} et le doublet 1 584-1 600 cm^{-1} (où les polarisations des deux composantes sont toujours sensiblement les mêmes) donnent les tableaux suivants :

324 cm^{-1}		
0	0	0
0	0	0
0	0	m

1 141 cm^{-1}		
2	0	8
0	0	0,1
8	0,1	1

1 157 cm^{-1}		
1	10	5
10	10	100
5	100	1

1 270 cm^{-1}		
3	1	10
1	3	5
10	5	25

1 584-1 600 cm^{-1}		
4	2	20
2	1	5
20	5	40

(1) P. Donzelot et M. Chaix. *C. R.*, 1935, **201**, 501.
(2) S. K. Mukerji et S. A. Aziz. *Ind. J. Phys.*, 1938, **12**, 271.
(3) S. A. Aziz. *Ind. J. Phys.*, août 1939, **13**.
(4) S. K. Mukerji et L. Singh. *Phil. Mag.*, 1946, **37**, 877.

TABLEAU VII

Liquide				Solide		
Donzelot ν cm⁻¹	Mukerji ν cm⁻¹	Fruhling ν cm⁻¹	ρ	S. A. Aziz ν cm⁻¹	L. Singh ν cm⁻¹	Fruhling ν cm⁻¹
	3 191					
3 055 (m)	3 062	3 065 (5)		3 063	3 065	3 063
	3 047	3 046 (5)		3 043	3 045	3 044
	2 961					
					2 821	
					2 201	
					2 155	
					2 035	
					1 774	
					1 680	
					1 658	
1 609 (F)	1 610	1 606 (20)	0,8	1 604	1 610	1 600
1 589 (aF)	1 590	1 582 (20)	0,7	1 589	1 593	1 584
	1 56[illegible]					
					1 528	1 524
		1 500 (5)	0,3	1 506	1 503	1 502
	1 452			1 459		1 452
	1 376				1 359	
	1 318			1 326		1 316
						1 292
1 281 (F)	1 283	1 277 (30)	0,3	1 273	1 278	1 270
	1 241					
						1 213
				1 201		1 202
1 187 (fff)	1 189	1 181 (1)	0,9			
1 156 (tf)	1 157	1 150 (2)	p	1 164	1 166	1 157
				1 146		1 141
	1 090			1 097	1 089	1 098
1 029 (ff)	1 032	1 026 (5)	0,1	1 033	1 034	1 028
1 001 (af)	1 003	997 (15)	0,2	999	1 003	993
	980					
	964					958
	898					
834 (ff)	838	838 (1)		846	841	
						778
776 (ff)	779	773 (1)		784	783	774
739 (f)	740	736 (4)	0,2	739	746	731
						605
611 (f)	614	608 (2)	dp	606		600
	543			541	550	545
	449				441	
405 (f)	408	402 (3)	dp			
	368				360	
316 (fff)	313	309 (2)	p	329	330	324
					2[illegible]7	
267 (ff)	267	261 (2)	dp	243	254	243
	193				193	
				169	170	161
141 (f)	140	140	dp	14[illegible]	150	140

en notant que pour la raie 324 cm^{-1} les termes I_{13} et I_{31} apparaissent parfois accidentellement.

Pour la raie 993 cm^{-1}, par contre, les résultats sont transcrits tableau VIII et, comme pour le benzène, on ne peut les traduire par un tableau d'intensité :

Tableau VIII

$\rho = \frac{I_{21}}{I_{11}} = 0,2$	$\rho = \frac{I_{32}}{I_{22}} = 0,25$	$\rho = \frac{I_{21}}{I_{31}} = 0,15$	$\rho = \frac{I_{23}}{I_{13}} = 0,3$
$\rho = \frac{I_{31}}{I_{11}} = 0,9$	$\rho = \frac{I_{23}}{I_{33}} = 0,25$	$\rho = \frac{I_{31}}{I_{21}} = 0,8$	$\rho = \frac{I_{32}}{I_{12}} = 1$
$\rho = \frac{I_{12}}{I_{22}} = ?$	$\rho = \frac{I_{13}}{I_{33}} = 0,5$	$\rho = \frac{I_{13}}{I_{23}} = 0,5$	$\rho = \frac{I_{12}}{I_{32}} = 0,8$

Pour la raie 1 028 cm^{-1} on obtient des résultats très semblables.

3. Diphényléther. — On relève pour le liquide dans l'excitation en lumière naturelle quasi parallèle, les raies suivantes, dont le tableau IX donne aussi les polarisations et les intensités approximatives (par addition de *i* et I). Les fréquences obtenues sont sensiblement les mêmes que celles données par Donzelot (réf. ([1]), p. 45).

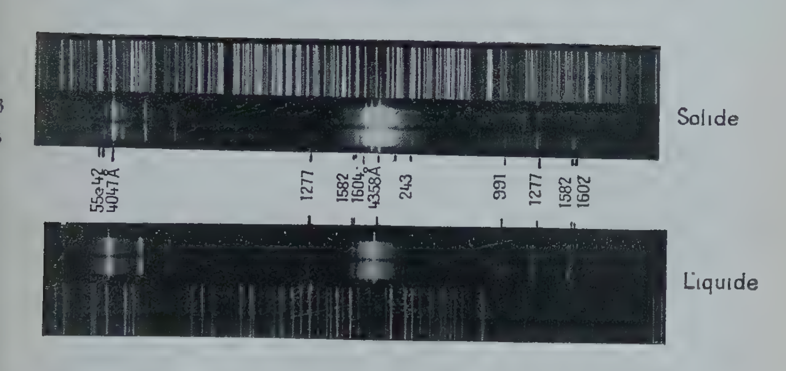
Tableau IX

ν cm^{-1}	ρ	ν cm^{-1}	ρ
213 (4)	0,9	1 002 (15)	< 0,1
250 (5)	0,9	1 022 (5)	< 0,1
312 (4)	0,4	1 073 (1)	?
564 (3)	0,9	1 155 (6)	{ 0,5
605 (2)	{ 0,9	1 165 (6)	} 0,5
617 (2)	} 0,9	1 196 (8)	< 0,1
751 (7)	0,3	1 240 (1)	dp
803 (3)	< 0,3	1 589 (10)	{ 0,85
830 (1)	dp # 1	1 599 (10)	} 0,85
867 (2)	dp # 1	3 054 (7)	{ 0,4
903 (1)	≪ 1	3 067 (7)	} 0,4

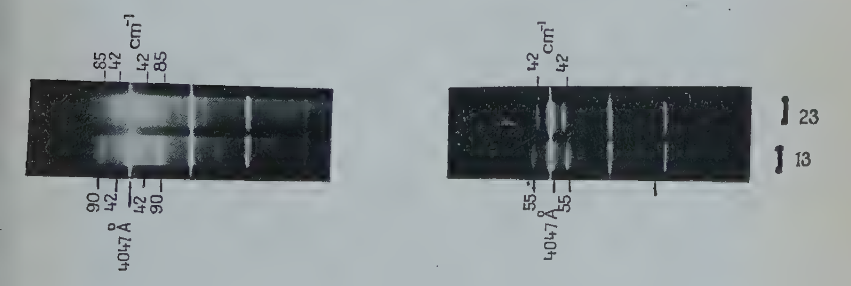
Annales de Physique
e Série, t. 6 (Mai-Juin 1951).

DIPHÉNYLE

Spectre complet



Raies de basse fréquence



MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Les valeurs de ρ pour les différentes raies du cristal (dont les équences sont les mêmes que pour le liquide) et les orientations udiées sont données par le tableau X.

TABLEAU X

Fréquences ν cm⁻¹	$\frac{I_{21}}{I_{11}}$	$\frac{I_{32}}{I_{22}}$	$\frac{I_{13}}{I_{33}}$	$\frac{I_{23}}{I_{33}}$	$\frac{I_{21}}{I_{31}}$	$\frac{I_{31}}{I_{21}}$	$\frac{I_{23}}{I_{13}}$	$\frac{I_{32}}{I_{12}}$	$\frac{I_{12}}{I_{32}}$
213	≧ 1	0,2	⩽ 0,1	0,15	3	# 0,9	> 1	# 0,85	# 0,85
250	< 1	2,2	0,2	3,25	0,3	2,2	# 0,4	# 2	# 0,4
312	≧ 1	0,45	1	1,8	4 6	0,25	# 1	0,7	1,45
564	> 1	> 1	0,5	0,45	1,6	0,6	# 1	0,5	# 1,15
605	> 1	0,35	< 1,8	< 0,5	< 0,5	2,1	—	< 1	> 1
617	> 1	0,35	> 1,8	> 3	> 1	2,1	—	> 2	⩽ 1
751	# 0,15	0,3	0,3	2,2	1	1,1	# 0,25	0,85	1,15
803	—	0 3	0,07	0,4	0,8	1,6	—	# 1,3	# 0,4
830	—	# 0,3	?	0,5	# 0,6	# 1,5	—	# 0,8	> 1
867	> 1	> 6	> 3	> 8	# 0,7	1,15	—	1,3	# 0,8
903	—	0,1	—	# 0,5	# 0,4	—	—	—	—
1 002	# 0,1	# 0,15	0,2	0,25	# 1	0,7	0,5	0,85	# 1
1 073	> 1	0,4	> 3	≧ 2,5	# 1,4	1	⩽ 1	< 0,2	> 2
1 155	< 1	0,9	< 1,8	2	# 0,3	> 1,2	> 1	# 1	< 1
1 165	> 1	0,9	> 1,8	2	> 3	⩽ 1,2	< 1	< 0,2	> 3
1 196	# 0,2	—	0,15	0,4	# 1,9	0,5	# 0,4	0,3	# 2
1 240	> 1	0,5	2,2	< 0,4	# 0,7	# 2	⩽ 1	# 0,3	> 1
1 256 (?)									
1 589	≧ 1	< 1,3	1,15	2,2	2,1	0,5	< 1	∼ 0,4	⩾ 1
1 599	⩾ 1	> 1,3	1,15	2,2	2,1	0,5	> 3	> 2	⩽ 1
3 054	⩽ 1	0,35	0,6	0,5	0,3	> 1	0,55	# 1	≦ 1
3 067	# 1	0,35	0,6	0,5	> 2	< 0,5	0,55	< 0,2	> 2

On voit sans peine qu'il n'est pas possible de traduire ces résultats r des tableaux d'intensités.

4. **Diphénylméthane et anthracène.** — Pour le premier de ces corps ulement, nous avons étudié les fréquences et les polarisations des ies internes du liquide ; le travail le plus récent sur le diphényléthane (comme sur le diphényléther) est en effet toujours celui de nzelot qui s'est préoccupé exclusivement de la mesure des fréquen-. Nos résultats coïncident avec les siens à deux dédoublements ès, que nous avons pu résoudre.

TABLEAU XI

ν cm⁻¹	ρ	ν cm⁻¹	ρ
1 613 (1/2)	0,9	823 (1)	p
1 603 (5)	0,9	811 (1/2)	
1 585 (3)	?	741 (2)	dp
1 432 (1/2)	?	622 (3)	dp
1 220 (1/2)	dp	611 (2)	
1 201 (1/2)		553 (1)	dp
1 180 (2)		460 (1/2)	0,1
1 156 (2)	dp	455 (1/2)	
1 031 (5)	0,2	287 (1)	0,1
1 003 (20)	0,2	235 (2)	dp large
844 (1/2)	p	194 (2)	dp large

Nota. — Le doublet des hydrogènes (3 045-3 060 cm⁻¹) n'apparaît pas à cause de l'emploi exceptionnel d'un filtre à nitrite de sodium.

Les raies internes des deux cristaux n'ont pas été examinées. Pou le diphénylméthane seules les raies les plus intenses apparaissen dans un fond continu qui ne permet pas de mesures de polarisations quant à l'anthracène, la trop longue durée des poses et surtout l complexité du spectre du mercure dans le vert (très fortement diffus par les imperfections du cristal) nous ont fait renoncer à cette étude

CHAPITRE IV

Interprétation des résultats.

A. — Généralités.

Depuis les travaux de Born, on admet que l'on peut représente les vibrations des atomes (au nombre de N par maille élémentaire dans un cristal, par un système d'ondes thermoélastiques, qui son soumises aux conditions cycliques fixant une suite bien définie pou les longueurs d'ondes possibles. Ces vibrations sont entretenues pa l'agitation thermique, la répartition d'énergie entre elles correspon dant à la formule de Boltzmann. Leurs fréquences varient avec l longueur d'onde et se représentent par 3N branches de courbes. Le ordonnées de trois de ces courbes tendent vers zéro quand la longueu d'onde tend vers l'infini : ce sont les branches de *fréquences acousti ques* qui correspondent aux déplacements d'ensemble de tous le

atomes du cristal. Les 3N-3 branches restantes tendent au contraire dans les mêmes conditions, vers des valeurs finies : elles représentent les *fréquences optiques*. Pour leurs valeurs limites ou *fréquences principales*, les atomes d'un même réseau simple vibrent en phase avec la même amplitude, et les mouvements des divers réseaux simples les uns par rapport aux autres correspondent aux oscillations fondamentales des N atomes de la maille supposée isolée.

La diffusion de la lumière par un cristal peut alors être considérée comme une diffraction de l'onde lumineuse de fréquence N et de longueur d'onde λ par les ondes élastiques précédentes de longueur Λ de fréquence n et de vitesse de propagation v.

La relation de Bragg-Brillouin $\lambda = 2\Lambda \sin\frac{\theta}{2}$, où θ est l'angle de diffusion impose alors parmi toutes les valeurs possibles de la suite discontinue des longueurs d'ondes élastiques Λ, celle qui diffuse la lumière incidente de fréquence $N = c/\lambda$.

Comme on opère dans le visible, λ et donc aussi Λ, est toujours de l'ordre de mille fois la dimension de la maille, de sorte que la fréquence élastique ainsi fixée est extrêmement voisine de la fréquence principale.

En pratique, cette approximation se traduit en ce qui concerne l'effet Rayleigh dû aux vibrations acoustiques, par le dédoublement de la raie de diffusion dont l'écart Brillouin est au plus de 0,5 cm^{-1} ; dans la diffusion Raman, due aux vibrations optiques, il y a par rapport à la fréquence principale correspondante, un abaissement de fréquence de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1}, donc absolument inobservable [1].

Le dénombrement des mouvements par la méthode de Born est général.

Dans le cas des cristaux aromatiques constitués par des molécules ayant une individualité bien marquée, il est possible de préciser davantage et de séparer les mouvements à l'intérieur des molécules, de ceux des molécules prises en bloc. Cette façon de faire est d'autant plus légitime et commode qu'elle correspond à la réalité expérimentale qui fait une distinction bien nette entre les raies que l'on retrouve dans la molécule sous toutes ses formes physiques, et celles que l'on ne rencontre que dans l'état solide où les mouvements de toutes les molécules sont cohérentes.

Soit Z le nombre des molécules dans la maille élémentaire ; si l'on a à faire à n atomes par molécule, il y a $3(Zn\text{-}1)$ fréquences principales optiques. Elles correspondent d'abord aux $3n\text{-}6$ mouvements finis internes d'une molécule, donc à $(3n\text{-}6)Z$ mouvements internes pour la maille. Il reste donc 6Z-3 mouvements « externes » des molécules considérées comme rigides, ceux-ci se décomposant en

(1) A. Kastler. *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 39.

3Z mouvements d'oscillations de rotation autour des centres de gravité de chaque molécule et en 3-Z3 oscillations de translation le centre de gravité de la maille étant immobile.

Ce dénombrement fait, précisons l'effet des mouvements sur la lumière diffusée en considérant l'ellipsoïde de polarisabilité de la maille.

Pour cela nous nous occuperons tout d'abord des molécules considérées comme rigides, en commençant par le cas des translations.

B. — Raies externes.

I. — **Oscillations de translation.** — Dans quelques cas, rares il est vrai, comme l'hexaméthylbenzène, le nombre Z des molécules de la maille, se réduit à $Z = 1$. Les considérations précédentes montrent qu'il n'y a pas d'oscillations de translation à fréquence optique, les déplacements en bloc de toutes les molécules du cristal dans les trois directions privilégiées se traduisant par l'effet Rayleigh.

Pour les corps que nous avons étudiés, le cas précédent ne se rencontre pas pour le benzène ($Z = 4$) ni pour le diphényle ou l'anthracène ($Z = 2$), ni sans doute pour le diphényléther et le diphénylméthane. Il convient de préciser quelles sont les translations possibles alors, et comment elles se manifestent en diffusion. Pour cela étudions le benzène.

Les translations dont il s'agit (comme tous les autres mouvements d'ailleurs) ne peuvent être, pour l'ensemble des Z molécules, que symétriques ou antisymétriques par rapport aux éléments de symétrie principaux du groupe fini V_h de la maille, soit par exemple ici les plans rectangulaires. Elles ne peuvent donc s'effectuer que suivant les axes de la maille et doivent satisfaire par ailleurs à la condition d'immobilité du centre de gravité de celle-ci.

On obtient ainsi, suivant chacun des axes, trois mouvements possibles représentés par les figures 28, 29 et 30 où nous avons seuls figuré les centres de gravité des molécules, étant entendu que les orientations de celles-ci restent inchangées. Les termes S et A traduisent les symétries et antisymétries par rapport aux plans successivement perpendiculaires aux axes a, b, c et sont suivis de la notation de Placzek.

On voit donc que toutes les translations possibles sont du type u. Il s'ensuit qu'elles sont inactives dans l'effet Raman puisque ne modifiant pas l'ellipsoïde de réfractivité de la maille. Pour le benzène, où il y a absence de moment électrique permanent, ces translations sont aussi inaccessibles en infra-rouge.

Ce résultat a une portée générale. Chaque fois que nous avons à faire à une maille possédant un centre de symétrie coïncidant avec le

centre de gravité d'une molécule, les oscillations de translation n'apparaissent pas en effet Raman.

Ceci est le cas de la généralité des substances étudiées jusqu'à présent et dont la structure cristalline est connue. Ainsi le paradiiodo-

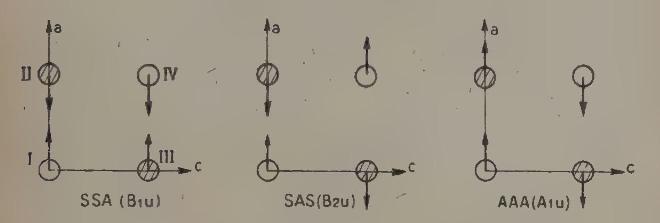


Fig. 28. — Oscillations de translation parallèles à *a*.

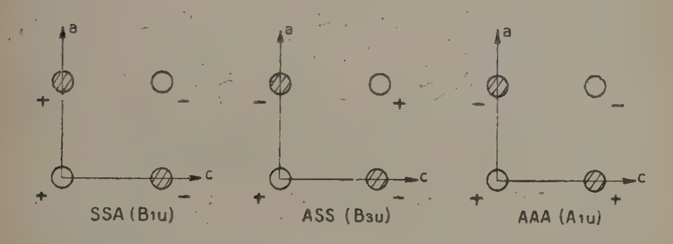


Fig. 29. — Oscillations de translation parallèles à *b*.
(+ en avant, — en arrière du plan de la figure).

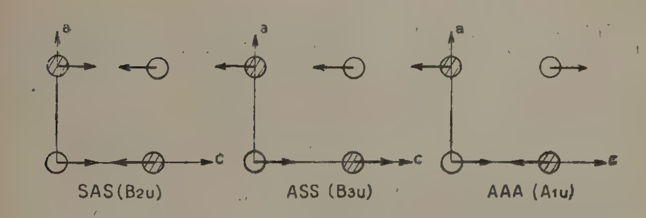


Fig. 30. — Oscillations de translation parallèles à *c*.

benzène appartient au groupe V_h^{15} comme le benzène, et le groupe C_h très répandu, comprend entre autres, le naphtalène, le diphényle, l'anthracène et les paradichloro- et paradibromobenzène. Effectivement, pour aucun de ces corps, il n'a été signalé de raies pouvant être attribuées à une translation.

II. — **Oscillations de rotation (pivotements).** — 1° Nature et caractères théoriques. — La nature de ces oscillations a été précisée par Rousset (1). Nous rappellerons brièvement l'essentiel de sa théorie.

Molécule unique. — Supposons d'abord le cas d'une molécule unique et isolée, rigide, son centre de gravité étant fixe, exécutant de petits mouvements dans un champ de force fictif, invariable et uniforme. Cette molécule exécute des pivotements autour des axes d'un trièdre conjugué à la fois par rapport à l'ellipsoïde d'inertie et celui des moments. Ces deux ellipsoïdes coïncident généralement, car les forces agissant sur les molécules sont d'origine électrique et traduisent la répartition des charges électriques dont la symétrie est la même que celle de la répartition des masses. Les axes des pivotements sont donc confondus avec les axes de l'ellipsoïde des polarisabilités qui traduit l'existence de la relation tensorielle $\vec{M} = [g]\vec{F}$ entre le moment induit dans la molécule et le champ inducteur $\vec{F}$. Le moment $\vec{M}$ rayonnant la lumière diffusée, c'est le comportement de $[g]$ que nous aurons à étudier.

Cette molécule introduite dans le cristal s'oriente sous l'action des champs induits par les doublets résiduels de London (et éventuellement les doublets permanents des molécules polaires) ; on montre qu'écartée de sa position d'équilibre, elle pivote encore autour de ses axes principaux d'inertie.

Les molécules voisines n'étant pas au repos, les doublets avoisinants changent à chaque instant. Mais on sait que les répercussions du mouvement de l'une des molécules sur les autres se traduisent par un système d'ondes élastiques calculables en principe par l'introduction des termes du couplage du mouvement de l'une des molécules sur les autres. Le cas simple d'une file linéaire de deux molécules (pour avoir des fréquences optiques) montre que le mouvement de chacune des molécules est le même que si cette molécule est placée dans un champ de force invariable, à condition d'ajouter au couple de rappel qui en résulte un autre couple proportionnel aussi à l'angle d'écart, et traduisant les effets du couplage.

Mais dans la généralité des cas, il n'est pas possible de supposer sans restrictions que le tenseur $[g]$ qui caractérise les moments induits dans la molécule du cristal, reste le même que pour la molécule isolée.

Si cette simplification se trouve être exceptionnellement satisfaisante pour le naphtalène, elle n'a toutefois guère de chances d'expliquer les phénomènes dans le cas des molécules polaires ou à atomes fortement polarisables, où les interactions intermoléculaires sont très

(1) A. Rousset. *Ann. de Phys.*, 1945, **20**, 53 et *La diffusion de la lumière par les molécules rigides*, Paris, 1947.

ᵣononcées, sauf dans des structures très particulières amenant des mplifications considérables (cas du diiodobenzène 1-3 où les axes e la maille orthorhombique coïncident avec les axes d'inertie des olécules).

Même pour les molécules non polaires, il convient de traiter le cas énéral de l'ellipsoïde des polarisabilités déformé, c'est-à-dire dont quation par rapport aux axes de la molécule contient des termes ctangles. Comme cette déformation est en général assez faible nous lmettrons en première approximation qu'on peut conserver comme xes de pivotements les axes principaux d'inertie.

Calculons alors le moment induit par le champ incident $\vec{F}$ au cours s pivotements d'une molécule unique. Nous en déduirons la lumière ffusée par la maille.

Lumière diffusée par le mouvement d'une molécule unique de la aille. — Soient U, V, W, les axes d'inertie de cette molécule au pos. L'équation de l'ellipsoïde des polarisabilités rapporté aux axes e cette molécule isolée ne contient que des termes carrés de telle rte que le moment induit $\vec{M}$ est relié au champ incident lumineux $= F \sin 2\pi N t$, par les relations :

$$M_U = g'_U F_U \qquad M_V = g'_V F_V \qquad M_W = g'_W F_W.$$

Par l'introduction de la molécule dans le cristal, la relation $\vec{M} = [g]\vec{F}$ écrit par trois équations analogues à :

$$M_U = g_{UU} F_U + g_{UV} F_V + g_{UW} F_W \qquad \text{où :} \qquad g_{ij} = g_{ji}.$$

Supposons le cristal taillé suivant les axes rectangulaires 1, 2, 3 de ellipsoïde des indices et donnons au vecteur électrique incident F ne direction privilégiée se conservant dans le cristal, par exemple arallèle à 1. Il induit sur chacun des axes de la molécule au repos és moments tels que :

$$M_U = (a_1 g_{UU} + b_1 g_{UV} + c_1 g_{UW}) F_1 \sin 2\pi N t.$$

Si la molécule a pivoté du petit angle θ autour de U, les cosinus irecteurs $(a_1 a_2 a_3,\ b_1 b_2 b_3,\ c_1 c_2 c_3)$ de U, V, W, par rapport à 1, 2, 3 eviennent :

	U′	V′	W′
1	a_1	$b_1 + c_1\theta$	$c_1 - b_1\theta$
2	a_2	$b_2 + c_2\theta$	$c_2 - b_2\theta$
3	a_3	$b_3 + c_3\theta$	$c_3 - b_3\theta$

et les moments induits sur les axes modifiés $U' = U$, V', W' sont :

$$M_{U'} = [a_1 g_{UU} + (b_1 + c_1\theta) g_{UV} + (c_1 - b_1\theta) g_{UW}] F_1 \sin 2\pi N t$$
$$M_{V'} = [a_1 g_{VU} + (b_1 + c_1\theta) g_{VV} + (c_1 - b_1\theta) g_{VW}] F_1 \sin 2\pi N t$$
$$M_{W'} = [a_1 g_{WU} + (b_1 + c_1\theta) g_{WV} + (c_1 - b_1\theta) g_{WW}] F_1 \sin 2\pi N t$$

Rapportés aux axes du cristal, les moments sont tels que :

$$M''_1 = a_1 M_{U'} + (b_1 + c_1\theta) M_{V'} + (c_1 - b_1\theta) M_{W'}.$$

Si l'angle θ varie périodiquement avec le temps : $\theta = \theta_0 \sin 2\pi n t$, les moments induits précédents peuvent se mettre sous la forme : $M''_i = M'_i + M^-_i + M^+_i$, somme de trois moments dont l'un M'_i est de la fréquence N de la lumière incidente et les deux autres de même amplitude et de fréquences modifiées, respectivement égales à $N - n$ et $N + n$.

Nous ne nous occuperons plus du premier donnant la diffusion Rayleigh, et nous ne considérerons plus que l'amplitude commune des deux autres responsables de la diffusion Raman stokes et anti-stokes (si l'on compare, ce que nous ne ferons pas, les intensités totales émises sur les fréquences $N + n$ et $N - n$ il faut, bien entendu tenir compte du facteur de Boltzmann, c'est-à-dire du peuplement des niveaux initiaux).

Pour rappeler que les moments M_i sont excités par un vecteur électrique F_j parallèle à l'axe, nous affecterons leur amplitude T_i d'un deuxième indice j, soit T_{ij} et nous n'écrirons plus l'amplitude θ_0 du pivotement. On obtient ainsi :

$$T_{11} = [2a_1c_1 g_{UV} - 2a_1b_1 g_{UW} + 2b_1c_1(g_{VV} - g_{WW}) + 2g_{VW}(c_1^2 - b_1^2)]$$
$$T_{21} = [(c_1a_2 + c_2a_1) g_{UV} - (b_1a_2 + b_2a_1) g_{UW} + (b_2c_1 + b_1c_2)(g_{VV} - g_{WW}) + 2(c_2c_1 - b_2b_1) g_{VW}]$$
$$T_{31} = [(c_1a_3 + c_3a_1) g_{UV} - (b_1a_3 + b_3a_1) g_{UW} + (b_1c_3 + b_3c_1)(g_{VV} - g_{WW}) + 2(c_3c_1 - b_3b_1) g_{VW}]$$

On obtiendra, après un calcul analogue, le tableau que l'on vérifiera être symétrique des T_{ij} et qui est le tenseur dérivé des polarisabilités de la maille, compte tenu d'une seule molécule.

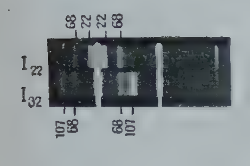
Plus brièvement pour passer de T_{11} à T_{12} ou T_{13}, de T_{21} à T_{22} ou T_{23} de T_{13} à T_{23} ou T_{33}, il suffit, dans chacun des produits de deux cosinus directeurs des expressions précédentes, de remplacer la lettre à indice 1 (ou une seule des deux le cas échéant) par la même lettre à indice 2 ou 3. On aura ainsi par exemple :

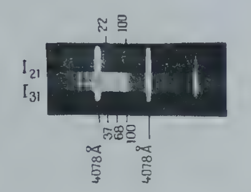
$$T_{32} = [(c_3a_2 + c_2a_3) g_{UV} - (b_3a_2 + b_2a_3) g_{UW} + (b_2c_3 + b_3c_2)(g_{VV} - g_{WW}) + 2(c_2c_3 - b_2b_3) g_{VW}]$$

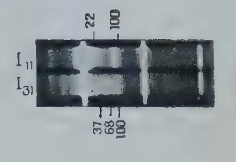
Pour avoir les termes tensoriels correspondants aux pivotements d'angle φ et ψ autour de V ou W, on fera, à partir des termes relatifs au pivotement autour de U, une permutation circulaire des a, b, c et des indices des g.

Annales de Physique
12e Série, t. 6 (Mai-Juin 1951).

DIPHÉNYLÉTHER
CRISTAL
raies de B.F.







DIPHÉNYLMÉTHANE
CRISTAL
raies de B.F.

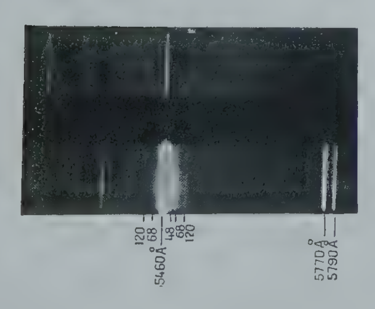
cm^{-1} 27

cm^{-1} 100

4047 Å

4078 Å

ANTHRACÈNE
CRISTAL
raies de B.F.



MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Ainsi T_{21} pour le pivotement autour de V s'écrira :

$$T_{21} = [(a_1b_2 + a_2b_1)g_{VW} - (c_1b_2 + c_2b_1)g_{VU} + (c_1a_3 + c_3a_1)(g_{WW} - g_{UU}) + 2(a_2a_1 - c_2c_1)g_{WU}].$$

On remarquera que ces termes tensoriels sont accessibles par voie expérimentale, ce qui justifie *a posteriori* notre façon expérimentale de procéder en isolant chaque fois un vecteur électrique incident parallèle à un axe 1, 2, 3 se conservant dans le cristal et en séparant les deux vecteurs diffusés ; les termes observés étant des intensités, sont donc liés à un coefficient de proportionnalité ($1/4\ \theta_0^2$) près, aux $(T_{ij})^2$.

Lumière diffusée par le mouvement de toutes les molécules de la maille. — Comme nous l'avons vu, rarement on a à faire à une seule molécule par maille.

Dans les autres cas, on pourrait refaire les calculs précédents pour toutes les molécules de la maille ; il est plus simple et plus général, les molécules se déduisant les unes des autres par les opérations de symétrie du groupe fini, de déterminer les tenseurs relatifs aux différentes molécules à partir de l'un d'entre eux en lui appliquant ces mêmes opérations de symétrie.

Pour faire la somme des résultats obtenus il faut tenir compte du fait que les mouvements des molécules sont cohérents, ce qui impose l'addition des tenseurs d'amplitude, les mouvements d'ensemble de la maille ne pouvant être que symétriques ou antisymétriques.

Cela nous conduit à préciser les cas qui nous intéressent.

Maille monoclinique. — Pour cette maille où les molécules homologues sont par paires, la deuxième molécule se déduit de la première par une symétrie (en général avec glissement) par rapport à un plan normal à l'axe binaire 2. On passe donc du tenseur (1) relatif à la première molécule au tenseur (2) correspondant à la deuxième en changeant de signe les termes où l'indice 2 figure une fois. Ainsi :

$$\begin{matrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{matrix} \quad (1) \qquad \text{donne :} \qquad \begin{matrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} \end{matrix} \quad (2)$$

Comme nous l'avons vu ces termes contiennent l'amplitude du pivotement correspondant. Donc suivant que les deux molécules envisagées exécutent leur pivotement en phase ou en opposition de phase autour d'un même axe, les tenseurs (1) et (2) s'ajoutent ou se retranchent pour donner à un facteur près les tenseurs d'amplitudes complémentaires

$$\underset{(S)}{\begin{matrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{31} & 0 & T_{33} \end{matrix}} \quad (3) \qquad \underset{(A)}{\begin{matrix} 0 & T_{12} & 0 \\ T_{21} & 0 & T_{23} \\ 0 & T_{32} & 0 \end{matrix}} \quad (4)$$

(3) et (4) relatifs à la maille.

Mailles terbinaires. — Ces considérations se compliquent un peu du fait de l'augmentation à trois du nombre des éléments de symétrie principaux et de la présence de quatre molécules homologues comme c'est le cas pour le benzène, pour lequel nous ferons le raisonnement quoique les résultats soient absolument généraux.

La molécule II se déduisant de I (fig. 5) par symétrie par rapport au plan de direction (1, 0, 0) son tenseur (5) est obtenu à partir de la forme générale (1) par le changement de signe des termes où l'indice 1 figure une fois ; on obtient de même les tenseurs (6) et (7) relatifs aux molécules III et IV :

$$\begin{matrix} T_{11} & -T_{12} & -T_{13} \\ -T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ -T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{matrix} \quad (5) \qquad \begin{matrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} \end{matrix} \quad (6)$$

$$\begin{matrix} T_{11} & T_{12} & -T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ T_{31} & -T_{32} & -T_{33} \end{matrix} \quad (7)$$

Or les combinaisons possibles des pivotements sont exclusivement des types SAA, ASA, AAS et SSS pour respecter le type g (symétrie par rapport au centre) (voir fig. 31, par exemple).

On obtient donc, pour la maille, les tenseurs d'amplitudes de la forme suivante qui se rattachent aux données générales de symétrie (Placzek) :

type SSS $\begin{matrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{matrix}$ Toutes les molécules pivotent en phase.

type SAA $\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T_{23} \\ 0 & T_{23} & 0 \end{matrix}$ I en phase avec II, et en opposition de phase avec III et IV.

type ASA $\begin{matrix} 0 & 0 & T_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ T_{31} & 0 & 0 \end{matrix}$ I en phase avec III et en opposition de phase avec II et IV.

type AAS $\begin{matrix} 0 & T_{12} & 0 \\ T_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$ I en phase avec IV et en opposition de phase avec II et III'.

Remarquons, ces séparations étant évidemment obtenues pour les pivotements autour de chacun des trois axes, qu'on obtient 12 tenseurs, ce qui correspond bien aux 3Z oscillations de rotation dont nous avions déjà fait le décompte.

Ces séparations de tenseurs ont effectivement une signification expérimentale concrète. En effet, l'énergie potentielle de pivotement

e la molécule isolée dans la maille est de la forme $V_0(\theta, \varphi, \psi)$. Par effet du mouvement des autres molécules, mouvements caractérisés ar rapport au mouvement de la première par des types de symétrie ien définis, il faut ajouter au terme V_0 un terme d'énergie de coulage $V_c(\theta, \varphi, \psi)$ dont il est bien évident qu'il dépend des types considérés. Si les variations de V_c d'un type à l'autre, sont d'un ordre de randeur suffisant par rapport à la valeur moyenne de l'énergie otentielle totale, cela se traduit par une séparation des raies dont es polarisations répondront aux caractères précédents.

S'il n'y a pas séparation des differentes raies, cela veut dire simplenent que le pouvoir de résolution employé n'est pas suffisant et la aie unique observée aura des caractères de polarisation répondant à a somme des divers tenseurs composants, donc aussi au tenseur énéral [1].

Donc, si la structure du cristal est connue, l'attribution des raies bservées aux différents pivotements est possible en général, par la omparaison des tableaux expérimentaux aux tenseurs théoriques 'intensité, sauf si toutefois les tenseurs se trouvent être très semlables, ce qui n'est pas le cas habituel.

Autre méthode d'attribution des fréquences. — S'il n'y a pas de aison de croire qu'au point de vue des couples de rappel des difféents pivotements, le cristal envisagé soit très anisotrope (cas des nolécules polaires) les produits $I\nu^2$ du carré d'une fréquence par le noment d'inertie par rapport à l'axe présumé du pivotement (donc les ouples de rappel à un coefficient près), doivent rester du même rdre en passant d'un axe à l'autre.

L'expérience confirme assez bien cette possibilité de classement qui aisse toutefois bien des indéterminations même dans le cas où l'isoropie du champ de forces est suffisante.

Interaction d'oscillations de rotation et de translation. — La éparation que nous avons faite en oscillations de rotation et de transation est certes commode, mais parfois non rigoureuse et elle nécesite une justification.

C'est précisément par le couplage entre ces deux sortes d'oscillations ue Giullotto et Olivelli ont récemment rendu compte de l'existence e deux raies de basse fréquence observées dans le spectre de diffuion de la calcite et du nitrate de sodium [2] : une oscillation de ranslation inactive en diffusion et du type E_g engendre par la dissynétrie du champ de force qu'elle crée une oscillation de rotation du nême type. Il en résulte un dédoublement de la raie traduisant le ivotement E_g actif en diffusion.

Fréquemment, on pourrait, à première vue, s'attendre à des inter-

(1) A. Kastler. *C. R.*, 1944, **219**, 167.
(2) L. Giulotto et G. Olivelli. *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 555.

actions de ce genre. Mais, comme l'a remarqué Kastler [1], le seul classement rigoureux des oscillations reste celui imposé par leurs caractères de symétrie, la subdivision en oscillations de translation et de pivotement n'étant pas idéale comme le prouvent les cas de la calcite et du nitrate de sodium.

Or, précisément, nous avons montré que dans la généralité des cas du domaine aromatique, on trouve dans la maille un centre de symétrie confondu avec le centre de la molécule ; les translations sont donc du type u et les pivotements du type g. Les pivotements apparaissent alors à l'état pur comme des oscillations réelles.

Il nous reste à confronter les applications des considérations précédentes avec les résultats obtenus pour les différents corps étudiés.

2° Benzène. — *Caractères et identifications des pivotements.* — La symétrie de la molécule dans la maille fixe sans ambiguïté (fig. 5) les axes U, V, W autour desquels se font les pivotements, U étant confondu avec b (ou 2) pour la molécule 1. Le nombre des molécules étant de 4 dans la maille, nous avons, pour l'ensemble de celle-ci et pour chacun des axes, quatre pivotements distincts, schématisés sur les figures 31, 32 et 33.

Ces différents types de mouvements correspondent pour chacun des axes de pivotements aux décompositions obtenues page 457 pour le tenseur général (1).

Calculons les tenseurs à l'aide du tableau des cosinus directeurs des axes U, V, W de la molécule (p. 410) en remarquant que l'axe U coïncidant avec l'axe binaire $b(2)$ de la maille, on a $g_{UV} = g_{UW} = 0$; par ailleurs on a : $g'_U = g'_A = 2g'_W$ [2] pour la molécule isolée ce qui entraîne $g_{UU} > g_{WW}$ et $g_{VV} > g_{WW}$ pour la molécule dans la maille.

Il vient alors les tenseurs d'intensité suivants :

Pivotement autour de U :

$$\begin{matrix} [(g_{VV}-g_{WW})\sin 2\delta - 2g_{VW}\cos 2\delta]^2 & 0 & [(g_{VV}-g_{WW})\cos 2\delta + 2g_{VW}\sin 2\delta]^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ [(g_{VV}-g_{WW})\cos 2\delta + 2g_{VW}\sin 2\delta]^2 & 0 & [(g_{VV}-g_{WW})\sin 2\delta - 2g_{VW}\cos 2\delta]^2 \end{matrix}$$

Pivotement autour de V :

$$\begin{matrix} 0 & [(g_{UU}-g_{WW})\cos\delta + g_{VW}\sin\delta]^2 & 0 \\ [(g_{UU}-g_{WW})\cos\delta + g_{VW}\sin\delta]^2 & 0 & [(g_{UU}-g_{WW})\sin\delta - g_{VW}\cos\delta]^2 \\ 0 & [(g_{UU}-g_{WW})\sin\delta - g_{VW}\cos\delta]^2 & 0 \end{matrix}$$

avec : $\sin 2\delta = 0,985$ $\cos 2\delta = 0,175.$

(1) A. Kastler. *C. R.*, 1948, **227**, 1024.
(2) H. A. Stuart. *Molekülstruktur*, Berlin, 1934, 226.

La forme de ces tenseurs concorde remarquablement avec les ıbleaux expérimentaux relevés respectivement pour les raies à 63 et o5 cm⁻¹. On remarque en outre, que le très faible dédoublement ignalé pour le pivotement autour de U correspond aux couplages SSS

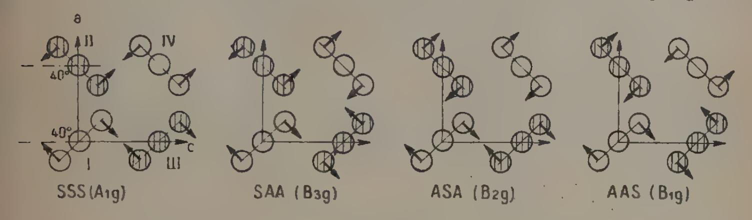


Fig. 31. — Pivotement autour de U.

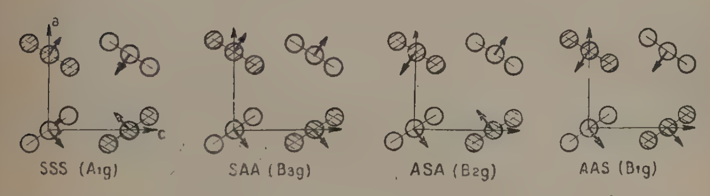


Fig. 32. — *Pivotement autour de* V

Les flèches expriment le sens du mouvement de la partie des molécules en avant de la figure).

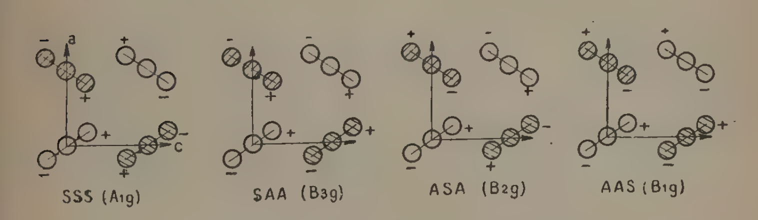


Fig. 33. — *Pivotement autour de* W

Les signes + et — représentent des mouvements en avant et en arrière).

t ASA ; les autres, de même que les couplages SSS et ASA pour le ivotement autour de V, n'apparaissent pas.

Ces résultats comparés à l'examen des figures 31 et 32 montrent ue les raies absentes correspondent aux mouvements où les moléules d'un même plan *bc* sont en opposition de phase. Ces mouveıents n'existent donc pas, ce qui confirme le rôle identique de ces

molécules, donc la confusion des axes U et b. Dans la plus petite maille possible il n'y a que 2 molécules d'orientation δ et $-\delta$ et de symétrie C_{2h} ce dont nous tiendrons compte désormais.

Il faut remarquer que malgré le passage de $Z=4$ à $Z=2$ les résultats généraux obtenus pour la forme des tenseurs du cristal subsistent intégralement en n'envisageant que les seuls mouvements possibles. Chacune des deux nouvelles molécules considérées joue en effet le rôle de 2 molécules de la maille double puisqu'en effectuant les opérations de symétrie elle se retrouve deux fois et est ainsi affectée à la fois à deux des tenseurs (1), (5), (6) et (7) (p. 457 et 458).

En revenant aux raies observées si l'on considère leurs intensités on devrait, semble-t-il, pouvoir en déduire que g_{VW} est important, puisque dans le terme I_{13} de grande intensité, le coefficient de $(g_{VV}-g_{WW})$ est très faible. Comme on a grossièrement $I_{13}=2I_{11}$, il vient $g_{VW}=1/2(g_{VV}-g_{WW})$ ou $g_{VW}=-0{,}8(g_{VV}-g_{WW})$ suivant le signe adopté.

Pour la raie 100 cm^{-1} où l'on a approximativement $I_{32}=2I_{12}$ il vient, comme seule solution acceptable :

$$g_{VW}=-0{,}45(g_{UU}-g_{WW}).$$

Ces résultats ne sont pas très concordants entre eux car la différence $g_{VV}-g_{UU}$ est certainement faible. On retrouve donc dans une plus faible mesure, les difficultés déjà signalées pour le naphtalène [1].

Nous avons supposé dans ces raisonnements, que les amplitudes des mouvements autour d'un même axe, sont les mêmes. En fait, on peut penser que l'amplitude du mouvement B_{2g} autour de U est supérieure à celle du type A_{1g} qui est davantage gêné ; ainsi l'importance du terme g_{VW} diminue par rapport à $g_{VV}-g_{WW}$; les mêmes considérations pour la raie 105 cm^{-1} donnent pour $|g_{VW}|$ une augmentation par rapport à la valeur trouvée, donc une variation dans le sens satisfaisant.

Il n'en reste pas moins que si on peut expliquer ainsi qualitativement ces difficultés, les différences d'amplitude en question ne peuvent être que très petites, les fréquences correspondantes étant extrêmement voisines.

Mouvements d'axe W. — Les deux raies restantes 35 et 69 cm^{-1} ne peuvent plus provenir que du mouvement autour du troisième axe W, perpendiculaire au plan de la molécule.

Leurs fréquences suggèrent immédiatement la possibilité d'anharmonicité. Mais cette hypothèse déjà difficile à soutenir à cause des intensités du même ordre se voit infirmée par les résultats des mesures à basse température où le rapport 1 à 2 des fréquences ne subsiste pas.

(1) H. Boiteux. Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1943.

Elles proviennent donc des deux seuls types possibles de mouvements autour de W (fig. 33) où les molécules de même orientation sont en phase.

Quant à la raie très faible à 105 cm^{-1}, elle est sans doute le résultat de la combinaison des deux autres. Sa faible intensité n'a pas permis de suivre son comportement à basse température.

Il est tentant d'attribuer les deux raies intenses à une rotation complète des molécules autour de l'axe W. Mais l'augmentation des fréquences par abaissement de température ne plaide pas en faveur de cette hypothèse; par ailleurs, la rotation complète autour de l'axe W ne devrait pas laisser la possibilité des pivotements autour de U et V, comme cela est le cas pour le nitrate de sodium au-dessus de son point de transition [1]. Or ces pivotements apparaissent encore pour les températures les plus proches de la fusion de sorte que l'hypothèse de la rotation est à rejeter.

Nous supposerons donc que nous avons affaire à des pivotements d'angle fini ψ.

Ces raies 35 et 69 cm^{-1} ont des caractères qui ne répondent pas aux résultats de la théorie générale, puisque leurs tableaux d'intensité sont les mêmes. Si l'ellipsoïde des polarisabilités de la molécule restait de révolution au cours de l'introduction dans la maille (c'est-à-dire $g_{ij} = 0$ avec $j \neq i$ et $g_{UU} = g_{VV}$) les pivotements de la molécule autour de W ne devraient pas se manifester ; comme on peut admettre que les déformations résultant de l'entrée de la molécule dans la maille restent limitées, on devrait avoir des raies de faible intensité et de tenseur global :

$$\begin{matrix} 0 & [(g_{VV}-g_{UU})\sin\delta \pm g_{VW}\cos\delta]^2 & 0 \\ ([g_{VV}-g_{UU})\sin\delta - g_{VW}\cos\delta]^2 & 0 & [(g_{VV}-g_{UU})\cos\delta + g_{VW}\sin\delta]^2 \\ 0 & [(g_{VV}-g_{UU})\cos\delta + g_{VW}\sin\delta]^2 & 0 \end{matrix}$$

ce qui de toute évidence ne concorde pas avec les résultats expérimentaux où seul le terme I_{22} est fort.

Il faut donc admettre que ce pivotement d'axe W s'accompagne d'une déformation intense entraînant un changement k_{22} considérable de la polarisabilité dans la direction de l'axe U commun à toutes les molécules et ne se traduisant que par l'excitation parallèle au même axe. Cette hypothèse semble d'autant plus valable que la mobilité des électrons π du noyau aromatique est considérable dans le plan de la molécule, ce qui se traduit dans d'autres domaines : c'est elle qui explique, en particulier, le diamagnétisme anormal des

(1) C. Vassas-Dubuisson. *Journ. de Phys. et Rad.*, 1948, 9, 91.

molécules aromatiques [1] et la facilité d'excitation de la molécule de benzène [2].

Cette déformation étant la même pour les pivotements d'angle $+\psi$ et $-\psi$, à cause de la symétrie de la molécule dans la maille, k_{22} variera comme ψ_0^2 de sorte que la fréquence émise sera le double de la fréquence mécanique du pivotement.

En outre, les tenseurs de chacune des molécules de la maille ne contenant alors que ψ_0^2 restent donc les mêmes quels que soient les types de mouvement et sont toujours respectivement des formes (1), (5), (6) et (7) (p. 457 et 458). Les tenseurs relatifs à la maille s'obtenant pour tous les types de mouvements par addition en phase de (1), (5), (6) et (7), sont toujours du type totalement symétrique SSS (p. 458).

Fig. 34.

Autrement dit, les caractères de polarisation pour les différents types de mouvements de la maille sont les mêmes dans le cas du pivotement d'angle ψ autour de l'axe W et traduisent le fait que seuls les termes carrés sont différents de zéro. On retrouve bien ainsi les caractères expérimentaux présentés par les raies 35 et 69 cm^{-1} dont la surprenante intensité est expliquée aussi par le caractère intense de toutes les oscillations de type totalement symétrique.

On pourrait évidemment attribuer aussi ces raies 35 et 69 cm^{-1} aux harmoniques, actifs en diffusion, d'oscillations de translation. Mais on ne voit pas, alors, pourquoi toutes ces translations n'apparaîtraient pas, ni pourquoi celles qui apparaissent seraient si intenses. Nous nous en tiendrons donc à l'explication précédente d'autant plus qu'elle est confirmée par les considérations qui suivent.

Forces de couplage. — Il nous reste à préciser quelles sont les actions de couplage donnant le dédoublement 38-69 cm.

Pour cela nous remarquons que dans la configuration cristalline du benzène, donnée figure 5, les atomes les plus voisins d'une molécule à l'autre sont exclusivement les hydrogènes. Par ailleurs nous n'avons à tenir compte que des molécules d'orientations différentes dont seules les distances entre atomes sont susceptibles de changer au cours des mouvements réels. Les distances les plus réduites sont

(1) F. London. *J. de Phys. et Rad.*, 1937, 8, 397.
(2) Y. Garforth. *Colloque des spectres moléculaires*, Paris, 1947.

elles que $H_{6I}H_{1II}$ (fig. 34) et nous ne tiendrons compte que des forces exerçant entre ces seuls couples d'atomes, leur distance se trouvant tre de 2,5 Å = D.

Considérons alors d'abord les mouvements respectifs possibles our les pivotements des molécules I et II autour de W.

Dans le mouvement SAA (fig. 33) on remarque, et le calcul le érifie, que la distance $H_{6I}H_{1II}$ ne varie pas, alors qu'au contraire ans le mouvement AAS sa variation est considérable. Le calcul onne dans ce cas, pour la valeur absolue qui seule nous intéresse :

$$\left(\frac{dD}{d\psi}\right)_{\psi=0} = 3{,}44 \text{ Å/rad.}$$

En supposant que l'angle ψ reste faible, il s'exercera entre les deux tomes en question une force proportionnelle à l'angle d'écart qui rée par rapport à l'axe W de la molécule I, un couple dont la aleur est donnée par un calcul élémentaire :

$$\frac{\Gamma_W}{4} = [-R\cos\alpha\cos(\overrightarrow{H_{6I}H_{1II}}, \vec{b}) + R\sin\alpha\sin\delta\cos(\overrightarrow{H_{6I}H_{1II}}, \vec{a})]\left(\frac{dD}{d\psi}\right)_{\psi=0} . k$$

e la forme :

$$\frac{\Gamma_W}{4} = r\left(\frac{dD}{d\psi}\right)_{\psi=0} . k$$

R = 2,5 Å rayon exinscrit à l'hexagone des hydrogènes.
$\alpha = 2\pi/12$.
k : constante de force.

Or, les trois molécules aux autres coins de la maille élémentaire et ans le plan $c = 0$ exercent des couples dans le même sens, de telle orte que l'action totale du couplage se traduit par le couple :

$$\Gamma_W = 23{,}7 . 10^{-16}\, k \quad \text{C. G. S.}$$

Les hydrogènes $H_{1II}H_{5III}$ les plus voisins des molécules II et III (et ussi I et IV pour les atomes analogues) sont déjà à une distance de Å ce qui divise par 3 les forces s'exerçant entre eux ; en outre, les ariations de leur distance sont très sensiblement les mêmes dans les ouvements symétriques et antisymétriques. Les interactions entre es atomes de carbone d'une molécule et d'hydrogène d'une autre, ont donc très faibles aussi puisque ce sont précisément ceux qui corespondent à H_{1II} et H_{5III} qui sont les plus proches.

On peut donc conclure que les différences considérables en passant u mouvement S au mouvement A, des forces de couplage entre les olécules telles que I et II et essentiellement entre les atomes $_{6I}$ et H_{1II} sont à l'origine du dédoublement 35-69 cm⁻¹ (les interctions entre H_{5I} et H_{1II} et les atomes analogues, distants de 3,1 Å onnent des effets de couplage réduits, de l'ordre de $\frac{\Gamma_W}{10}$).

Ceci nous permet de calculer la constante k. En effet, à la fré-quence $\nu = 35$ cm^{-1} correspond la fréquence de pivotement $\nu/2$. Le moment d'inertie I_W étant $I_W = 310.10^{-40}$ C. G. S., le couple de rappel qui lui correspond est :

$$C_W = 4\pi^2 \frac{\nu}{4} I_W c^2 \qquad \text{avec } c = 3.10^{10}$$

soit : $$C_W = 0{,}34.10^{-12} \text{ C. G. S.}$$

Quant à la fréquence de pivotement $\frac{69}{2}$ cm^{-1}, elle provient de l'action conjuguée des couples C_W et Γ_W.

Alors : $$\Gamma_W + C_W = 1{,}30.10^{-12}$$

d'où : $$\Gamma_W = 0{,}96.10^{-12} = 23{,}7.10^{-16}\, k$$

donc : $$k = 4.10^2 \text{ dynes/cm.}$$

Rappelons à titre de comparaison que la constante de force centrale des liaisons de valence est de l'ordre de 10^5 dynes/cm.

Examinons maintenant l'effet des variations des forces entre les hydrogènes les plus voisins dans le cas des pivotements d'angle θ et φ autour de U et V. Nous n'avons également qu'à nous préoccuper des interactions entre les molécules I et II puisque les mouvements relatifs des molécules I et III et II et IV ne changent pas (fig. 30) et que les distances des molécules II et III sont plus grandes.

Entre les hydrogènes déjà considérés des molécules I et II, la variation de distance est $\left(\frac{dD}{d\theta}\right)_{\theta=0} = 1{,}26$ Å/rad. dans le type A_{1g} et nulle dans le type B_{2g} comme on le vérifie aisément.

Dans le premier type on a donc un couple supplémentaire dont la constante est :

$$\Gamma_U = 3{,}15.10^{-16}\, k = 1{,}25.10^{-13} \quad \text{C. G. S.}$$

puisque cette fois $r = R \cos\alpha \cos\delta \cos(\overrightarrow{H_{61}H_{1II}}, \vec{a})$.

Le couple moyen de la raie produite par le pivotement autour de U étant, avec $I_U = 155.10^{-40}$, $C_U = 2{,}2.10^{-12}$, on calcule pour cette raie $\nu = 63$ cm^{-1}, un dédoublement $\Delta\nu/\nu = 3$ o/o soit $\Delta\nu = 2$ cm^{-1} ; la plus grande des fréquences étant attribuable au type A_{1g}. C'est précisément le résultat obtenu sur nos clichés, l'observation du très faible dédoublement étant permise ici par la séparation des termes I_1 et I_{31}.

Etudions enfin le cas du pivotement d'angle φ autour de l'axe V. Ici encore, et pour la même raison que précédemment, nous pouvons nous borner à l'interaction entre les molécules I et II.

Dans le mouvement B_{1g} nous avons la variation de distance $\left(\frac{dD}{d\varphi}\right)_{\varphi=0}=0{,}73$ Å/rad. alors que dans le type B_{3g} cette expression est nulle.

Comme $r=R \sin \alpha \cos \delta \cos (\overrightarrow{H_{6I}H_{III}}, \vec{a})$, le couple total d'interaction pour la molécule II est pour ce mouvement :

$$\Gamma_V = 1{,}04 . k . 10^{-16} = 4{,}2 . 10^{-14}.$$

Son effet sur la fréquence moyenne $\nu = 105 \text{ cm}^{-1}$ à laquelle correspond le couple $C_V = 6.1.10^{-12}$ est un dédoublement tel que $\Delta\nu/\nu = 0{,}5$ o/o évidemment inobservable.

L'examen approfondi de la structure du cristal nous donne donc des résultats satisfaisants pour l'interprétation des dédoublements. Cela n'est d'ailleurs possible que grâce à la structure se prêtant particulièrement bien aux approximations faites, les interactions ayant lieu essentiellement entre deux molécules et leurs analogues et étant prononcées surtout pour un pivotement.

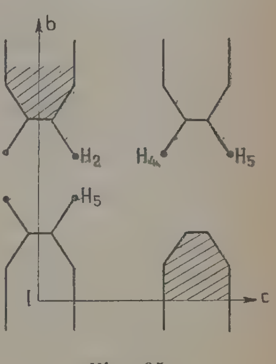


Fig. 35.

On peut noter que le fait d'avoir schématisé à outrance en ne considérant que les atomes d'hydrogène se justifie en remarquant que les carbones intervenant le plus dans les mouvements relatifs étudiés sont ceux qui correspondent aux hydrogènes envisagés. Rien ne nous empêche alors de remplacer ces hydrogènes par le centre des forces appliquées à la fois sur l'hydrogène et le carbone, ce centre de force se trouvant bien entendu sur le même rayon moléculaire que l'hydrogène considéré. Nos conclusions ne sont donc pas sensiblement modifiées.

Nous avons utilisé comme schéma de structure, celui donné par Cox dans la figure principale de son mémoire. Cet auteur ne justifie pas son choix entre cette structure et une autre schématisée figure 35, compatible également avec la symétrie de la maille et où les molécules de benzène auraient tourné de 30 autour de leur axe W.

Cette deuxième disposition est aussi en accord avec nos mesures de polarisation, les axes U, V, W ayant toujours la même disposition par rapport à a, b, c (ou 1, 2, 3).

Elle est pourtant peu probable, les distances des atomes les plus voisins $H_{5I}H_{2II}$ et $H_{5I}H_{4III}$ n'étant plus respectivement que de 2,16 Å et 2,25 Å au lieu de 2,5 Å dans le premier cas.

Par ailleurs, les interactions entre les différents hydrogènes ne se

limitent plus pratiquement au pivotement autour de W. En partant des mêmes hypothèses, les calculs précédents refaits dans ce deuxième cas, donnent des dédoublements d'environ 6 cm^{-1} et 15 cm^{-1} pour les raies 63 et 105 cm^{-1} respectivement, en désaccord manifeste avec l'expérience.

Fréquences de pivotement dans le champ intermoléculaire modifié. — Comme l'on pouvait s'y attendre, la contraction de la maille cristalline par refroidissement, provoque une augmentation des fréquences comme cela a déjà été observé pour des dihalogénobenzènes [1].

La finesse des raies croît également de façon nette.

On remarque que l'augmentation des fréquences est surtout considérable entre 0° et — 35° et qu'elle est beaucoup plus rapide pour les raies de pivotement autour de W, ce qui augmente encore le caractère original de ces raies.

La contraction du cristal affecte essentiellement le couple C_W. En effet, puisque les moments d'inertie des molécules ne changent pas, la nouvelle valeur de C_W à — 75° est $C_W^{-t} = 2,2\ C_W$.

Pour Γ_W on obtient $\Gamma_W^{-t} = 1,25\ \Gamma_W$, ce qui montre que la constante k (ou Γ_W) varie sensiblement comme C_U et C_V.

La raison essentielle de l'augmentation des fréquences devrait provenir de la variation de l'énergie d'interaction a/r^6 qui caractérise le champ de force intermoléculaire (formule de dispersion de London). Le coefficient de dilatation du benzène solide n'est pas connu, mais il est sans doute supérieur à celui du naphtalène $\left(\frac{1}{l_0}\frac{dl}{dt} = 10^{-4}\right)$. Pour un refroidissement de — 75° on devrait avoir pour ce dernier une augmentation relative au couple agissant de 5 o/o, donc peut-être du double pour le benzène. Or on relève des valeurs de 20 à 30 o/o sans parler du cas de C_W.

C'est que nous n'avons pas tenu compte de la variation dissymétrique de la largeur des raies. La diminution de largeur est due au peuplement moins dense des niveaux supérieurs de vibrations à basse température. Or l'oscillateur n'étant harmonique qu'en première approximation, ces niveaux ne sont pas équidistants et les différences de distances sont au moins partiellement à l'origine de la largeur des raies observées (s'il n'y avait pas d'autre cause d'élargissement, les raies devraient, ce qui n'est pas le cas, être d'autant plus larges que leurs fréquences sont plus réduites, et surtout se terminer de façon nette du côté des grandes fréquences Raman correspondant aux niveaux les plus bas et dont la distance est la plus grande). Compte non tenu du rapprochement des molécules, le refroidissement doit donc se manifester par une diminution de largeur des raies, le côté des grandes fréquences Raman étant fixe. Autrement dit, on doit

(1) M. Vuks. *Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1937, **6**, 11.

observer une augmentation des fréquences pour le centre des raies. Cet effet est difficile à chiffrer et on ne peut obtenir des résultats sûrs provenant du seul fait de la contraction.

Nous avons donc cherché à obtenir un cliché du benzène cristallisé à haute pression où seuls interviennent les rapprochements des molécules.

A 720 atm. (et à 16°) où la contraction est telle que $\Delta r/r \# 8.10^{-3}$, on a respectivement pour C_U et C_V des augmentations de 7 et 10 o/o environ. Appliquant la formule de London, on voit que la variation calculée $7\frac{\Delta r}{r} = 6$ o/o est en bon accord avec les résultats trouvés qui ne sont qu'approximatifs, compte tenu des difficultés de mesure.

En fait, l'augmentation vraie $\Delta\nu$ de la fréquence avec la pression est légèrement supérieure à celle que nous avons donnée et qui est faiblement compensée par le changement de température.

3° Diphényle. — Nous avons fixé les axes de pivotements U, V, W au cours de notre étude de la structure.

Les résultats expérimentaux nous ont montré l'existence de quatre raies, se groupant en deux couples à tenseurs d'intensité complémentaires. Nous en déduisons donc que le pivotement autour de l'un des axes ne se manifeste pas.

Fig. 36.

L'examen de la maille et des positions moléculaires ne nous permet pas, comme pour le benzène, de préciser la forme de l'ellipsoïde de polarisabilité de la molécule dans la maille ; en effet, aucun des axes U, V, W ne coïncide avec l'axe binaire *b* du cristal. Les g_{ij} sont donc *a priori* différents de zéro quoique certainement plus faibles que les g_{ii}. Pour ces derniers on a certainement $g_{VV} > g_{WW}$ et $g_{UU} > g_{WW}$ puisque la molécule est formée par deux noyaux benzéniques.

Il est possible d'avoir un ordre de grandeur des polarisabilités principales g_{ii} à partir des valeurs connues pour le benzène et le toluène (1) (fig. 36).

	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$
g_U . . .	123	156
g_V . . .	123	137
g_W . . .	63	75

Pour cela nous considérerons le diphényle comme le résultat approché de la superposition de ces deux molécules, les actions réci-

(1) H. A. Stuart. *Molekulstruktur*, Berlin, 1934, 226.

proques des noyaux dans le diphényle étant à peu près compensées par l'addition du groupe CH_3 supplémentaire.

On aura donc, pour les g_{ii} des valeurs proportionnelles à :

$$g_{UU} = 280 \qquad g_{VV} = 260 \qquad g_{WW} = 140.$$

Or, comme nous l'avons vu, c'est la différence $g_{ii} - g_{jj}$ qui intervient principalement dans la diffusion des raies provenant du pivotement autour de l'axe d'ordre k. On peut donc prévoir que le pivotement autour de l'axe W n'apparaît pas puisque les termes principaux ne donnent, pour une amplitude du même ordre, qu'une intensité de plusieurs dizaines de fois inférieures aux intensités émises par les autres pivotements.

Le calcul des tenseurs va nous donner des arguments supplémentaires pour cette attribution.

En appliquant les formules générales du début du chapitre, on obtient avec les orientations moléculaires déjà précisées les tenseurs (1), (2) et (3) représentés page 471.

Le premier d'entre eux, par les pivotements autour de U, se dédouble en 2 tenseurs (4) et (5) (p. 70) de type S et A auxquels les polarisations et les intensités des raies observées respectivement en 90 et 85 cm^{-1} correspondent remarquablement. Il se confirme aussi que l'importance des termes rectangles g_{ij} est certainement faible.

Pour le pivotement autour de V on obtient les tenseurs théoriques d'intensité :

$$\begin{array}{ccc}
[0{,}88 g_{UV} + 1{,}48 g_{UW}]^2 & 0 & [0{,}86(g_{UU} - g_{WW}) - 0{,}52 g_{VW}]^2 \\
0 & [0{,}57 g_{VW} - 0{,}87 g_{UV}]^2 & 0 \\
[0{,}86(g_{UU} - g_{WW}) - 0{,}52 g_{VW}]^2 & 0 & 4 g_{UW}^2
\end{array}$$

et :

$$\begin{array}{ccc}
0 & -0{,}47 g_{UV} + 0{,}88 g_{UW} & 0 \\
-0{,}47 g_{UV} + 0{,}88 g_{UW} & 0 & 0{,}86 g_{VW} + 0{,}52(g_{UU} - g_{WW}) \\
0 & 0{,}86 g_{VW} + 0{,}52(g_{UU} - g_{WW}) & 0
\end{array}$$

Le terme très faible I_{22} étant mis à part il y a ici encore une concordance excellente avec les résultats expérimentaux relevés pour les raies 54 et 45 cm^{-1}. On note toujours la prépondérance des termes où figurent les g_{ii} et la très faible intensité des termes où n'apparaissent que des différences des g_{ij} qui sont donc certainement tous du même signe. Quant à l'importance du terme I_{33} il s'explique aisément par le fort coefficient de g_{UW}.

Le pivotement autour de W ne se manifeste donc pas. Nous avons montré que les termes principaux du tenseur théorique étaient très faibles ; il faut admettre de plus une amplitude faible de ce mouvement pour lequel devraient autrement apparaître les termes I_{11} et I_{33},

Pivotement autour de U :

$$(1)\left\{\begin{array}{ccc} (g_{VV}-g_{WW})\sin 2\delta + g_{VW}\cos 2\delta & -(g_{VV}-g_{WW})\cos 2\delta + 2g_{VW}\sin 2\delta & g_{UV}\cos\delta - g_{UW}\sin\delta \\ -(g_{VV}-g_{WW})\cos 2\delta + 2g_{VW}\sin 2\delta & (g_{VV}-g_{WW})\sin 2\delta + 2g_{VW}\cos 2\delta & g_{UV}\sin\delta + g_{UW}\cos\delta \\ g_{UV}\cos\delta - g_{UW}\sin\delta & g_{UV}\sin\delta + g_{UW}\cos\delta & 0 \end{array}\right.$$

Pivotement autour de V :

$$(2)\left\{\begin{array}{ccc} g_{UV}\sin 2\delta + 2g_{UW}\cos^2\delta & -g_{UV}\cos 2\delta + g_{UW}\sin 2\delta & (g_{UU}-g_{WW})\cos\delta - g_{VW}\sin\delta \\ -g_{UV}\cos 2\delta + g_{UW}\sin 2\delta & -g_{UV}\sin 2\delta + 2g_{UW}\sin^2\delta & g_{VW}\cos\delta + (g_{UU}-g_{WW})\sin\delta \\ (g_{UU}-g_{WW})\cos\delta - g_{VW}\sin\delta & g_{VW}\cos\delta + (g_{UU}-g_{WW})\sin\delta & -2g_{UW} \end{array}\right.$$

Pivotement autour de W :

$$(3)\left\{\begin{array}{ccc} 2g_{UV}\sin^2\delta + g_{UW}\sin 2\delta & +g_{UV}\sin 2\delta + g_{UW}\cos 2\delta & -g_{VW}\cos\delta + (g_{UU}-g_{VV})\sin\delta \\ +g_{UV}\sin 2\delta + g_{UW}\cos 2\delta & 2g_{UV}\cos^2\delta - g_{UW}\sin 2\delta & -g_{VW}\sin\delta - (g_{UU}-g_{VV})\cos\delta \\ -g_{VW}\cos\delta + (g_{UU}-g_{VV})\sin\delta & -g_{VW}\sin\delta - (g_{UU}-g_{VV})\cos\delta & -2g_{UV} \end{array}\right.$$

Type S :

$$(4)\left\{\begin{array}{ccc} [0{,}88(g_{VV}-g_{WW}) + 0{,}47g_{VW}]^2 & 0 & [0{,}86g_{UV} - 0{,}52g_{UW}]^2 \\ 0 & [0{,}94g_{VW} + 0{,}88(g_{VV}-g_{WW})]^2 & 0 \\ [0{,}86g_{UV} - 0{,}52g_{UW}]^2 & 0 & 0 \end{array}\right.$$

Type A :

$$(5)\left\{\begin{array}{ccc} 0 & [0{,}47(g_{VV}-g_{WW}) - 1{,}75g_{VW}]^2 & 0 \\ [0{,}47(g_{VV}-g_{WW}) - 1{,}75g_{VW}]^2 & 0 & [0{,}52g_{UV} + 0{,}86g_{UW}]^2 \\ 0 & [0{,}52g_{UV} + 0{,}86g_{UW}]^2 & 0 \end{array}\right.$$

à moins qu'il n'y ait coïncidence fortuite avec la raie 54 cm^{-1} ce qui est d'autant plus possible que $I_W \neq I_V$.

Il n'est plus possible ici de déterminer, ne serait-ce qu'un ordre de grandeur des forces de couplages s'exerçant entre les deux molécules de la maille. En effet, le modèle de la structure montre immédiatement que les interactions principales ne se limitent pas à quelques atomes bien définis mais intéressent la quasi-totalité des molécules.

4° Diphényléther. — Cette molécule polaire est la seule qui ait été étudiée complètement au point de vue des polarisations ; du seul fait des interactions certainement intenses du mouvement des molécules les unes sur les autres, on peut s'attendre à des difficultés, sauf peut-être en ce qui concerne le pivotement autour de V qui laisse le moment électrique inchangé (fig. 37).

Quoique le manque de données structurales ne permette pas d'aller très loin dans l'explication des résultats expérimentaux, il faut remarquer que les dédoublements que l'on observe pour les couples de raies 22-37 cm^{-1} et 96-105 cm^{-1} ne correspondent en aucune façon aux caractères types de polarisation que l'on est en droit d'attendre des systèmes monoclinique ou orthorhombique (dont le diphényl-éther fait certainement partie).

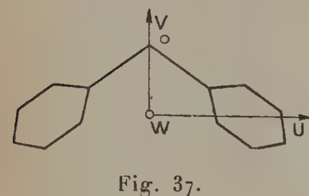


Fig. 37.

Les polarisations complémentaires que l'on observe permettent néanmoins d'affirmer que chacune de ces paires provient d'un pivotement autour d'un axe déterminé. Si l'on peut admettre que les axes de pivotements sont encore voisins des axes principaux d'inertie on peut déterminer l'ordre de grandeur des moments d'inertie et hésiter alors entre l'une des deux attributions suivantes :

Axes de pivotement	I	ν cm⁻¹	$I\bar{\nu}^2$
U. . .	180.10^{-40}	96-105	$1{,}64.10^{-14}$
V. . .	$1\,800.10^{-40}$	68 (et 49 ?)	$5{,}75.10^{-14}$
W. . .	$2\,200.10^{-40}$	22-37	$1{,}78.10^{-14}$

ou :

U. . .	180.10^{-40}	96-105	$1{,}64.10^{-14}$
V. . .	$1\,800.10^{-40}$	22-37	$1{,}45.10^{-14}$
W. . .	$2\,200.10^{-40}$	68 (et 49 ?)	7.10^{-14}

On voit donc que l'une des forces de rappel est considérablement plus forte que les deux autres ; le mouvement correspondant est sans doute celui qui donne l'interaction la plus grande entre les moments

permanents des molécules voisines. Ceci exclut la première possibilité envisagée pour laquelle précisément le mouvement au couple de rappel le plus intense correspond l'immobilité du moment permanent.

5. Diphénylméthane. — Ce corps est le seul à donner une diffusion de faible fréquence très mal résolue en raies, les fréquences signalées correspondant plutôt à des fins de bandes un peu accentuées, qu'à des raies caractérisées.

Aucune modification de la diffusion n'apparaît en passant d'une orientation à l'autre, ce qui amène à conclure que :

a) tous les termes du tenseur des amplitudes sont différents de zéro ; les molécules n'ont donc pas une orientation simple par rapport aux axes des indices principaux ;

b) les couplages S et A ne sont pas suffisants pour donner un dédoublement net.

La structure de la maille étant inconnue, il n'est pas possible de préciser davantage.

6. Anthracène. — L'anthracène comportant deux molécules par maille devrait donner six raies de pivotement groupées deux à deux. Comme la dispersion utilisée pour obtenir ce spectre était très réduite, il n'a pas été possible de mettre en évidence les dédoublements attendus d'autant plus qu'ils sont certainement très faibles, les molécules étant exceptionnellement distantes les unes des autres.

Fig. 38.

Nous n'avons donc obtenu que trois raies pour lesquelles les attributions ne vont pas sans ambiguïté.

En effet, s'il semble bien que la raie 120 cm^{-1} puisse être attribuée au pivotement autour de l'axe longitudinal U (fig. 38) il subsiste des doutes au sujet des raies 48 et 68 cm^{-1} pour lesquelles les possibilités sont les suivantes :

Axes de pivotement	$I.10^{40}$	ν cm^{-1}	$I\nu^2.10^{14}$		ν cm^{-1}	$I\nu^2.10^{14}$
U	400	120	5,1		120	5,1
V	1 900	68	7,8	ou	48	4
W	2 300	58	4,8		68	9,5

La première donnant un champ de force plus isotrope.

7. Comparaison des résultats. — Pour le benzène et le diphényle, l'attribution des raies aux pivotements autour des différents axes de la molécule a été faite tout comme pour le naphtalène, exclusivement par le calcul des tenseurs théoriques et leur confrontation avec les

résultats expérimentaux. Nous n'avons pas eu à recourir à la comparaison des fréquences et des moments d'inertie, quoique cette méthode conduise aux mêmes résultats.

En précisant les valeurs des couples de rappel proportionnels à $I\nu^2$, on remarque comme nous l'avons déjà fait, qu'ils sont du même ordre pour une même substance, mais qu'ils vont en croissant depuis le benzène jusqu'à l'anthracène, en passant par le diphénylméthane et le naphtalène et en s'en tenant aux molécules non polaires. Comme le champ de force responsable des couples de rappel des molécules est précisément celui qui maintient la cohésion du cristal, ceci nous amène à comparer les valeurs moyennes des couples de rappel observés (tableau XII) aux températures de fusion T_f des différents corps.

Si l'on porte ainsi T_f en fonction de $\overline{I\nu^2}$, on obtient sensiblement une droite (fig. 39).

Ce résultat est confirmé par les mesures récentes [1] sur le *p*-diphénylbenzène qui présente trois noyaux aromatiques alignés et coplanaires. Son spectre présente deux raies à 42 et 85 cm^{-1} ; la troisième que l'on est en droit d'attendre est absente sans doute pour une raison analogue à celle du diphényle, à moins que la première d'entre elles ne soit double, les deux plus grands moments d'inertie étant très voisins ($I_V = 5\,150$, $I_W = 5\,670 \cdot 10^{40}$). Les résultats du

Tableau XII

	T_f	U			V			W			$\overline{I\nu^2}\,10^{14}$
		ν cm^{-1}	$I \cdot 10^{40}$	$\nu^2 I \cdot 10^{14}$	ν cm^{-1}	$I \cdot 10^{40}$	$\nu^2 I \cdot 10^{14}$	ν cm^{-1}	$I \cdot 10^{40}$	$\nu^2 I \cdot 10^{14}$	
Benzène	5°	105	155	1,5	63	155	0,6	—	—	—	1
Diphényl-éther	26	100	180	1,64	30	1 800	1,45	—	—	—	1,5
Diphényle	70	88	300	2,1	50	1 550	3,5	—	—	—	2,8
Naphtalène	79	118	270	3,4	75	690	3,5	50	960	2	3
p-diphényl-benzène	210	85	460	2,9	42	5 150	8,2	—	—	—	5,6
Anthracène	217	120	390	5,1	68	1 870	7,8	48	2 300	4,8	6

Nota. — Nous n'avons pas tenu compte des raies 35 et 69 cm^{-1} du benzène et dont le caractère est particulier. Si on considère la fréquence moyenne des pivotements vrais on a $I\nu^2 = 0{,}2$ ce qui donne $\overline{I\nu^2} = 0{,}7$ au lieu de 1.

(1) S. K. Mukerji, L. Singh. *Phil. Mag.*, 1946, 37, 874.

tableau X et de la figure 39 sont déduits de la première hypothèse, la deuxième donnant un résultat peu différent $\overline{Iv^2}.10^{14} = 6{,}7$.

Quant au diphényléther nous pouvons légitimement tenir compte aussi du pivotement autour de V gardant inchangé le moment électrique ; la température de fusion étant de 26° on voit que le produit Iv^2 relatif à ce mouvement (comme celui relatif au pivotement autour de U qui ne doit pas faire intervenir non plus d'interactions impor-

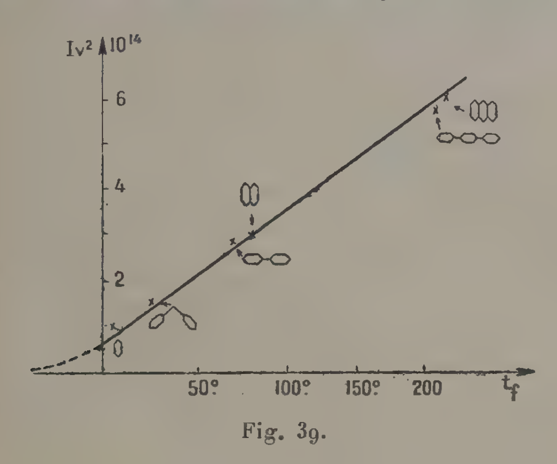


Fig. 39.

tantes entre les moments) se place exactement sur la droite précédente. Le diphénylméthane dont les moments d'inertie et les fréquences observées sont du même ordre que celles, valables, du diphényléther, confirme aussi dans la mesure du possible, ces résultats.

La droite obtenue s'incurvant d'ailleurs certainement pour les points de fusion encore plus bas que celui du benzène, rend donc très bien compte des valeurs expérimentales obtenues pour les fréquences de pivotement des molécules non polaires, plates et allongées. Pour ces substances, les champs de force intermoléculaires de Van der Wals sont donc très semblables.

C. — Fréquences internes.

1. Liquides. — Les raies du benzène, d'attribution définitive, n'ont pas été réétudiées. Par contre, les clichés faits en lumière polarisée pour le diphényle, le diphényléther et le diphénylméthane permettent d'obtenir quelques précisions sur les structures moléculaires.

Au point de vue des seules fréquences on remarque que pour les trois corps on obtient les raies apparaissant dans le benzène ; elles

sont souvent dédoublées, soit par le couplage entre les oscillations des deux noyaux d'une même molécule, soit plutôt par cessation de dégénérescence résultant de l'abaissement de symétrie : en effet, les raies provenant des oscillations totalement symétriques (992 et 3 062 cm^{-1}) restent simples.

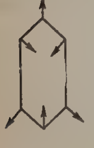


Fig. 40

Par le même abaissement de symétrie les raies « interdites » dans le benzène devraient apparaître ; en fait, on n'observe de façon certaine, que la raie aux environs de 1 020 cm^{-1} due à l'oscillation B_{1u} des carbones, représentée figure 40. L'individualité que gardent les noyaux aromatiques dans ces composés est donc très accentuée.

Le reste du spectre est très analogue pour le diphénylméthane et le diphényléther qui présentent une structure semblable à une molécule YXY symétrique non linéaire. Les fréquences fondamentales pour cette « molécule » triatomique sont dans le cas du diphényléther 751, 312 et 1 073 cm^{-1} (cf. (1)) (oscillations symétriques de valence et de déformation, et oscillation antisymétrique de valence) ; elles donnent, par l'application des formules classiques relatives aux forces centrales les caractéristiques moléculaires suivantes (fig. 41) :

X 2α a_{11} Y a_{33} Y

Fig. 41.

$$2\alpha = 116^{\circ}$$
$$a_{11} = 6{,}6 \, . \, 10^{5} \text{ dynes/cm.}$$
$$a_{33} = 2{,}7 \, . \, 10^{5} \text{ dynes/cm.}$$

coïncidant très bien avec les valeurs trouvées pour des corps analogues (2).

Quant aux six vibrations où les noyaux se déplacent en bloc par rapport à la figure primitive des YXY, leur identification parmi les raies restantes est des plus incertaines ; les raies de fréquences très basses leur sont certainement dues.

Pour le diphényle, le rapprochement est difficile à faire avec les deux corps précédents, sauf en ce qui concerne les très faibles fréquences. La raie très intense émise à 1 280 cm^{-1} lui est propre ; se retrouvant dans les *p*- et *o*-diphénylbenzène, elle a été attribuée (3) à l'oscillation de valence des carbones de liaison des deux noyaux aromatiques. De polarisation marquée, cette raie montre que le diphényle présente au moins un élément de symétrie par rapport auquel cette oscillation est totalement symétrique et cet élément ne peut être qu'un centre. La structure moléculaire admise généralement est donc ainsi confirmée.

(1) A. Fruhling. *Journ. de Chim. Phys.*, 1949, **46**, 35.
(2) G. Herzberg. *Infrared and Raman Spectra* (New-York, 1945), 160.
(3) S. K. Mukerji et S. A. Aziz. *Phil. Mag.*, 1941, **31**, 234.

2. Cristaux. — Les fréquences internes observées dans les liquides se retrouvent pour les cristaux avec des modifications très faibles ; à peine observe-t-on pour le diphényle deux dédoublements supplémentaires très réduits, une disparition de raie (405 cm^{-1}) et une raie nouvelle à 170 cm^{-1}. Les polarisations des deux raies de chacun des couples de dédoublement semblent complémentaires. Quant aux changements dans le domaine des faibles fréquences ils s'expliquent par l'effet relatif accru des forces du réseau cristallin sur les forces intramoléculaires.

Rarement, comme nous l'avons vu, les caractères des polarisations des raies observées pour les cristaux peuvent se résumer par un tableau d'intensité.

Or, pour la molécule isolée, les raies internes traduisent la déformation ou le changement d'orientation de l'ellipsoïde des polarisabilités en fonction de la coordonnée normale interne $\underset{\sim}{Q}$ considérée. Ces variations se représentent au moyen d'un tenseur dérivé des polarisabilités dont les caractères se déduisent aisément de la symétrie de la vibration par rapport aux éléments de symétrie moléculaires [1]. Le passage au tenseur dérivé de la maille se fait comme nous l'avons vu au début de chapitre, en rapportant le tenseur dérivé d'une molécule aux axes de cristal et en faisant les différents couplages possibles entre les molécules de la maille. Ces différents couplages n'apparaissent pas, sauf exception très rare, ce qui ne saurait nous étonner pour les fréquences relativement élevées qui sont envisagées. On devrait donc observer des tableaux d'intensité analogues aux tenseurs dérivés obtenus pour une molécule.

Ceci n'est jamais le cas, même pour les raies dont on peut traduire les polarisations par un tableau.

C'est donc que la théorie précédente de Placzek considérant simplement l'introduction de l'ellipsoïde de polarisabilités moléculaire dans la maille et ne faisant intervenir que les oscillations principales du cristal, est insuffisante.

En fait, il y a interaction de l'onde électromagnétique incidente avec une onde élastique de la branche optique de longueur non infinie et de direction de propagation bien déterminée. On conçoit alors que le résultat de la mesure d'un même élément du tenseur d'intensité varie selon les orientations utilisées pour le cristal puisque ce ne sont pas les mêmes ondes élastiques qui interviennent dans les différentes positions [2].

Par ailleurs les phénomènes ne sont pas régis seulement par la

(1) J. P. Mathieu. *Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux* (Paris, 1945), 245.

(2) A. Kastler. Communication au Congrès de Bordeaux, 1948.

symétrie du cristal et celle des ondes élastiques, mais aussi par celle imposée par les directions d'éclairement et de diffusion et qui tient aux différences de marche entre les différents points des cristaux le long de ces directions, donc au caractère fini des longueurs d'ondes incidentes et diffusées (1).

Le tenseur de polarisabilité dépendra, en plus de la coordonnée normale interne de vibration et du vecteur de propagation de l'onde élastique, des vecteurs de propagation $\vec{K}$ et $\vec{K}'$ des ondes incidentes et diffusées.

La forme des termes correctifs que l'on introduit ainsi est imposée par leur invariance par rapport aux opérations de symétrie du groupe de la maille. Précisons le cas de la maille orthorhombique. Les termes linéaires en $\vec{K}$ et $\vec{K}'$ sont nuls. Les termes carrés en $\vec{K}$ ou $\vec{K}'$ sont nuls aussi puisque dans les conditions expérimentales $\vec{K}$ et $\vec{K}'$ sont dirigés suivant les axes du cristal. Les termes rectangles forment un tenseur de la forme générale (les k_i étant les projections de $\vec{K}$ et $\vec{K}'$) :

$$\begin{matrix} a_{11}k_1k'_1 + b_{11}k_2k'_2 + c_{11}k_3k'_3 & a_{12}k_1k'_2 + b_{12}k_2k'_1 & a_{13}k_1k'_3 + b_{13}k_3k'_1 \\ a_{21}k_2k'_1 + b_{21}k_1k'_2 & a_{22}k_1k'_1 + b_{22}k_2k'_2 + c_{22}k_3k'_3 & a_{23}k_2k'_3 + b_{23}k_3k'_2 \\ a_{31}k_3k'_1 + b_{31}k_1k'_3 & a_{32}k_3k'_2 + b_{32}k_2k'_3 & a_{33}k_1k'_1 + b_{33}k_2k'_2 + c_{33}k_3k_3 \end{matrix}$$

dont la plupart des termes sont nuls pour la même raison que précédemment.

Une vérification qualitative de ces hypothèses consisterait à mesurer les variations des polarisations d'une même raie en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Cette étude n'est pas possible dans le domaine expérimental habituel où l'on ne dispose que des radiations incidentes 4 047 Å et 4 358 Å à cause de la précision réduite des mesures ; il serait souhaitable d'opérer avec la radiation de résonance du mercure et une optique de quartz.

Notons qu'il subsiste certainement une autre cause d'anomalie. En effet, les explications proposées ne montrent pas pourquoi les raies de basse fréquence des cristaux présentent des caractères « normaux » de polarisation, alors que précisément pour ces raies les fréquences optiques intervenant en diffusion sont les plus éloignées des fréquences principales.

(1) J. Barriol et A. Fruhling. *Journ. de Phys. et Rad.*, 1948, 9. 98.

CONCLUSION

Les raies de basse fréquence observées dans les cristaux étudiés ne peuvent pas être attribuées à des oscillations de translation, et les couplages de celles-ci avec les pivotements sont impossibles.

Elles sont donc dues à des pivotements qui se font sensiblement autour des axes principaux d'inertie.

Benzène. — Les raies 63 et 105 cm^{-1} proviennent des pivotements autour des deux axes moléculaires situés dans le plan du noyau benzénique ; leurs tenseurs théoriques d'intensité concordent avec les résultats expérimentaux. Seuls apparaissent les couplages SSS, ASA pour la première et SAA, AAS pour la deuxième, ce qui prouve l'existence d'une maille contenant deux molécules.

On admet que les pivotements autour de l'axe sénaire créent de fortes déformations de l'ellipsoïde des polarisabilités, et on en déduit que les raies 35 et 69 cm^{-1} provenant de ces mouvements doivent avoir des caractères de polarisation identiques et non complémentaires.

La considération de l'édifice cristallin conduit à attribuer aux raies 35 et 69 cm^{-1} les couplages A et S (par rapport à l'axe a), des pivotements autour de l'axe sénaire. Ceci donne la constante des forces de couplage qui s'exercent presque exclusivement par les hydrogènes et permet de calculer pour les autres raies des dédoublements en accord avec l'expérience.

L'hypothèse de la rotation complète autour de l'axe sénaire est écartée.

Les clichés faits à — 75° mettent en évidence de fortes augmentations apparentes du couple de rappel, alors que les expériences à une pression de plus de 700 atm. donnent une augmentation en bon accord avec la formule de dispersion de London.

Diphényle. — Les raies observées répondent bien à la théorie des pivotements. La quasi-égalité des réfractivités principales dans le plan moléculaire ne permet pas l'apparition du pivotement autour de l'axe W.

Les trois paires de raies observées pour le *diphényléther* possèdent des tenseurs d'intensité complémentaires dont le dédoublement ne correspond pas aux types classiques.

Les spectres obtenus pour l'*anthracène* montrent trois raies sans dédoublement.

En comparant les résultats on remarque que les couples de rappel

des différents pivotements sont du même ordre pour une même substance non polaire. Leur moyenne croît avec la température de fusion et les points obtenus se placent sur une droite qui traduit aussi les résultats connus antérieurement. On en déduit des champs de forces analogues.

Les raies internes observées pour les liquides permettent de préciser quelques structures moléculaires et en particulier de confirmer l'existence d'un centre de symétrie pour le diphényle.

Pour les cristaux, la polarisation de ces raies n'est pas conforme à la théorie de Placzek ; il faudrait pouvoir tenir compte des dissymétries supplémentaires crées par les vecteurs incidents et diffusés ainsi que par les ondes élastiques qui sillonnent le cristal.

RECHERCHES SUR LA SPECTROGRAPHIE MAGNÉTIQUE DES PARTICULES ALPHA DES CORPS RADIO-ACTIFS (1)

APPLICATION AUX RAYONNEMENTS DU POLONIUM ET DU PROTACTINIUM

Par Eugène COTTON

SOMMAIRE. — La première partie de ce travail est consacrée à la présentation et à la discussion de la méthode de spectrographie magnétique des particules α. Après avoir rappelé les origines de la spectrographie semi-circulaire et présenté diverses réalisations suivant la disposition géométrique de la source et des fentes, j'ai cherché a déterminer par le calcul la forme des raies obtenues dans le spectrographe α de Bellevue. J'ai cherché à tenir compte de la géometrie de l'appareil, puis de l'absorption des particules α dans l'épaisseur de la source et enfin de diverses autres causes d'erreur d'importance moindre. Les résultats obtenus ont été confrontés avec les résultats expérimentaux.

Ayant ainsi obtenu la forme approximative d'une raie simple, j'ai expliqué ensuite comment on pouvait déterminer les divers groupes d'énergies distinctes qui constituent le spectre d'un émetteur α en partant de la courbe expérimentale correspondant à l'ensemble du spectre. Cette courbe représente les variations de la densité de traces α dans l'émulsion photographique, en fonction de l'abscisse sur la plaque photographique. L'utilisation des nouvelles plaques photographiques m'a amené à étudier leur étalonnage et à déterminer la relation parcours-énergie dans un domaine de vitesses déterminé. J'ai exposé l'essentiel de ce travail.

La seconde partie de cet exposé est consacrée aux expériences que j'ai réalisées avec le spectrographe α de Bellevue pour étudier la structure des rayonnements α du polonium et du protactinium.

Pour le polonium, je me suis heurté à de grandes difficultés expérimentales. J'ai exposé brièvement la méthode utilisée et discuté les résultats obtenus par différents auteurs comparés à ce que j'ai pu obtenir.

Pour le protactinium, je donne les résultats de deux séries d'expériences en montrant comment l'utilisation, grâce au spectrographe de Bellevue, de sources contenant moins de matière, permet d'obtenir une meilleure décomposition du spectre. Mes derniers résultats mettent en évidence six groupes de particules, le groupe le plus rapide ne représentant que 11 o/o environ du nombre total de particules émises.

(1) Ce mémoire a été présenté le 9 juin 1950 comme Thèse de Doctorat devant la Faculté des Sciences de Paris.

J'ai proposé un schéma possible des niveaux d'excitation du noyau d'actinium formé par désintégration α du protactinium et j'ai discuté ce schéma en tenant compte des résultats connus sur le rayonnement γ du protactinium. Enfin j'ai montré l'accord possible entre mes résultats et la théorie de Gamow sur la structure fine du rayonnement α.

En conclusion j'ai montré comment de nouveaux progrès pourraient être réalisés si le spectre γ était mieux connu, illustrant ainsi l'interdépendance des études des rayonnements α et γ pour la connaissance des niveaux d'excitation des noyaux.

INTRODUCTION

La découverte par S. Rosenblum en 1929 de la structure fine du rayonnement α a permis de faire progresser considérablement nos connaissances sur le noyau atomique. L'étude parallèle des rayonnements α et γ, le contrôle qui résulte de la confrontation des résultats obtenus dans ces deux domaines, ont permis de connaître les niveaux d'excitation du noyau formé après désintégration α d'un noyau déterminé. La correspondance entre ces résultats et la théorie de Gamow sur le passage d'une particule α à travers la barrière de potentiel du noyau constitue une justification de l'application de la mécanique quantique aux processus nucléaires.

Ces résultats ont été obtenus grâce à l'emploi pour l'étude du rayonnement α de la méthode de spectrographie magnétique par focalisation semi-circulaire, méthode déjà appliquée depuis la fin du siècle dernier à la mesure de l'énergie des électrons.

L'emploi des nouvelles plaques photographiques spéciales permettant l'examen des traces individuelles des particules chargées et l'utilisation de spectrographes dont le champ magnétique reste constant dans le temps (notamment le champ du Grand Aimant Permanent de Bellevue) a entraîné de nouveaux progrès de la spectrographie magnétique. Il est devenu possible, en particulier, d'étudier les rayonnements d'un émetteur α à vie longue, en effectuant de longues poses avec de faibles sources.

Dans ce travail, j'ai cherché à exposer d'abord, dans une première partie, les progrès récents réalisés dans le domaine de la spectrographie α et à contribuer à divers perfectionnements de la méthode.

Dans une seconde partie, je donne les résultats obtenus par cette méthode sur la complexité du rayonnement α du protactinium et je discute ces résultats en tenant compte des connaissances acquises sur le rayonnement γ de ce corps et de la théorie de Gamow. Cet exemple montre comment les progrès parallèles de nos connaissances sur les rayonnements α et γ permettent d'élaborer peu à peu un schéma des niveaux d'excitation du noyau formé par désintégration α.

PREMIÈRE PARTIE

SPECTROGRAPHIE MAGNÉTIQUE DES PARTICULES α

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE GÉOMÉTRIQUE DE LA FOCALISATION SEMI-CIRCULAIRE

1. Généralités. — On sait qu'une particule de charge e et de masse m décrit, lorsqu'elle est lancée initialement avec une vitesse v, perpendiculairement aux lignes de force d'un champ magnétique H, une circonférence dont l'axe est parallèle aux lignes de force et dont le rayon R est donné par la formule :

$$R = \frac{mv}{He}$$

dans le cas où le rapport $\beta = \frac{v}{c}$ de v à la vitesse c de la lumière est très petit. Lorsque β n'est plus très petit on doit appliquer une formule relativiste et on obtient :

$$R = \frac{m}{He} \frac{v}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Dans les deux cas on a une relation permettant de déterminer v pour une particule déterminée $\left(\frac{e}{m} \text{ connu}\right)$ lorsque l'on peut mesurer R.

Dès la découverte de la nature des particules α et β on a cherché à utiliser cette propriété pour déterminer les vitesses et les énergies de ces particules. On a d'abord délimité un pinceau étroit de particules au moyen de deux diaphragmes et déterminé le rayon de la circonférence décrite par les particules de ce pinceau au moyen de trois points de cette circonférence (les deux diaphragmes et l'intersection du pinceau avec une plaque photographique, par exemple). Ce procédé (méthode directe) a donné de bons résultats, il a été pendant très longtemps le seul utilisé pour les particules α (jusqu'à l'emploi de la méthode de focalisation par S. Rosenblum).

Danysz, de l'Institut du Radium, semble avoir été le premier à utiliser (pour des électrons β) la méthode de focalisation semi-circulaire. Il avait d'abord utilisé une méthode directe, mais dans un mémoire ultérieur paru dans le journal *Le Radium* en 1913 (1) il a utilisé la focalisation sans expliquer l'effet de concentration des électrons. Rutherford et Robinson (2) ont publié la figure classique de la

focalisation semi-circulaire utilisée dans leur montage sans donner de précisions sur cette focalisation (largeur et forme des raies obtenues). Le procédé a été employé très fréquemment depuis pour les électrons β, pour les photo-électrons X et pour les particules α par S. Rosenblum (3). C'est une méthode de spectrographie magnétique semi-circulaire que nous étudions en détail dans ce travail. Avant de dire en quoi elle consiste, il est bon de rappeler ce qu'est la spectrographie des particules chargées et de définir certains termes que nous emploierons dans ce travail.

2. Spectrographie magnétique. Raies. Forme des raies. — La spectrographie est une forme particulière de spectrométrie dans laquelle on utilise comme récepteur une plaque photographique. La spectrographie dont nous parlerons dans ce travail est une spectrographie d'énergies qui permet la détermination de l'énergie des particules nucléaires. Les particules émises avec une énergie déterminée sont concentrées par le spectrographe dans une région déterminée de l'espace où se trouve une plaque photographique : il y a *focalisation*. Si l'appareil était parfaitement stigmatique (ce terme étant pris dans le même sens qu'en optique), les particules émises par une source ponctuelle seraient concentrées en un certain nombre de points correspondant aux différentes vitesses d'émission. En réalité, c'est un cas idéal et les particules monocinétiques émises par une telle source ponctuelle frappent la plaque photographique à l'intérieur d'une certaine zone et la *densité de trajectoires*, c'est-à-dire le nombre de trajectoires arrivant sur la plaque par unité de surface $\frac{dn}{ds}$ varie à l'intérieur de cette zone. Généralement — et c'est en particulier le cas pour la focalisation semi-circulaire — la symétrie des dispositifs employés est telle que la densité de trajectoires varie surtout en fonction d'une coordonnée sur la plaque, soit l'abscisse x. La zone image d'une source ponctuelle a en gros le même aspect qu'une raie d'un spectre optique, c'est-à-dire l'aspect d'une bande allongée perpendiculairement à ox avec un maximum de densité à l'intérieur de cette bande, le long d'une ligne perpendiculaire à ox. On dit que l'on obtient une *raie* et la ligne d'intensité maximum définit le *sommet de la raie*. La *forme de la raie* sera définie par la forme de la courbe représentant les variations de la densité en fonction de l'abscisse. Cette courbe est en gros limitée à une bande de largeur Δx, mais elle peut se prolonger parfois à « l'infini » (on dit alors que la raie présente une *queue*).

Ces résultats sont encore valables lorsque la source n'est plus ponctuelle mais présente une certaine étendue. Dans ce cas les raies seront généralement plus larges et de formes différentes, mais les définitions ci-dessus restent valables.

Le *spectre* d'un émetteur de particules est dû à la superposition des rayonnements de vitesses diverses. Dans le cas des électrons β on obtient un spectre continu. Pour les particules α on ne connaît qu'un certain nombre de groupes discrets monocinétiques : le spectre peut être résolu en un certain nombre de raies.

3. Focalisation semi-circulaire en l'absence de fente de definition. — Rappelons d'abord très brièvement en quoi consiste la méthode. Soit

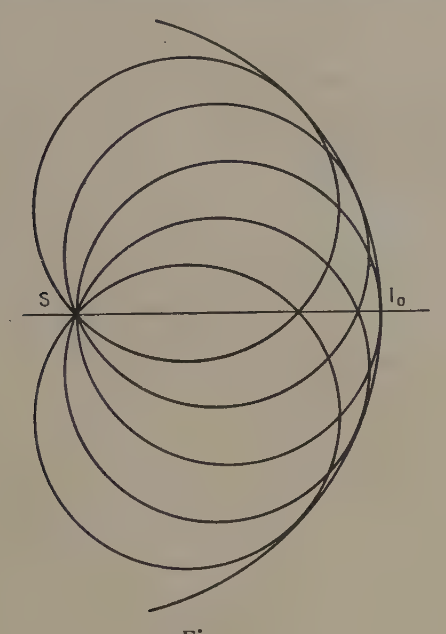


Fig. 1.

d'abord une source ponctuelle S et supposons que les particules émises par S restent sensiblement dans un plan normal au champ magnétique H. Les trajectoires de toutes les particules de même vitesse v issues de S seront des circonférences de même rayon R (donné par les formules vues plus haut) (fig. 1). Toutes ces circonférences ont pour enveloppe la circonférence Σ de centre S et de rayon 2R. Si on suppose que S émet les particules sans direction privilégiée on voit qu'il y aura concentration de trajectoires au voisinage de Σ. Une plaque photographique dont la couche sensible est située dans un plan parallèle au champ H et passant par S, recueillera un maximum de noircissement au voisinage de l'intersection I_0 de P et de Σ. Soit θ l'angle de la vitesse initiale de l'une des particules

émises par S avec la normale à P, la trajectoire circulaire de cette particule recoupera le plan P sur la couche sensible en un point I tel que (fig. 2) :

$$x = \overline{SI} = 2R \cos \theta. \tag{1}$$

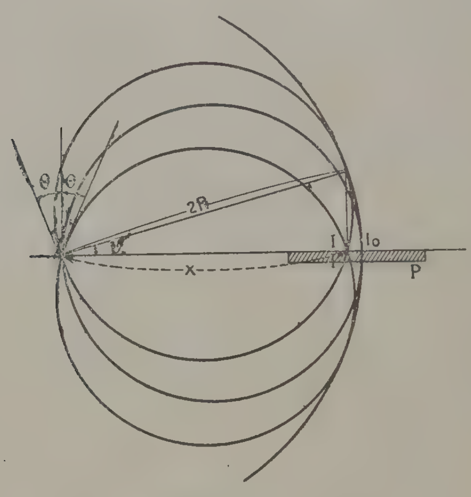


Fig. 2.

Ce point I est atteint par deux trajectoires correspondant aux angles $+\theta$ et $-\theta$. Il y aura accumulation des particules au voisinage de I_0, donc densité plus grande de trajectoires en ce point. Plus précisément cette densité sera proportionnelle à $\frac{d\theta}{dx}$ (les particules tombant entre les points d'abscisses x et $x + dx$ étant émises entre les directions θ et $\theta + d\theta$).

On aura d'après la formule (1) :

$$|dx| = |-2R \sin \theta d\theta|$$

d'où :

$$\left|\frac{d\theta}{dx}\right| = \frac{1}{|2R \sin \theta|} = \frac{1}{2R\sqrt{1 - \frac{x^2}{4R^2}}} = \frac{1}{\sqrt{4R^2 - x^2}}.$$

La densité serait infinie au point $x = 2R$ et décroîtrait ensuite (fig. 3). Physiquement, comme on mesure la densité moyenne correspondant à une petite longueur Δx, on aurait non pas une intensité infinie mais une intensité très grande en I_0, comme le remarque Hubert (4).

Si la source utilisée est linéaire, parallèle au champ H au lieu d'être ponctuelle, et lorsque sa longueur est petite par rapport à 2R, on peut montrer que l'intensité ou densité de trajectoires sur la plaque n'est encore fonction que de x (en gros). Les trajectoires sont dans ce cas des hélices enroulées sur des cylindres d'axes parallèles à H mais les rayons de ces cylindres sont sensiblement égaux à R. La forme des raies est sensiblement celle que nous venons d'analyser (nous reviendrons sur les conditions de la validité de cette approximation).

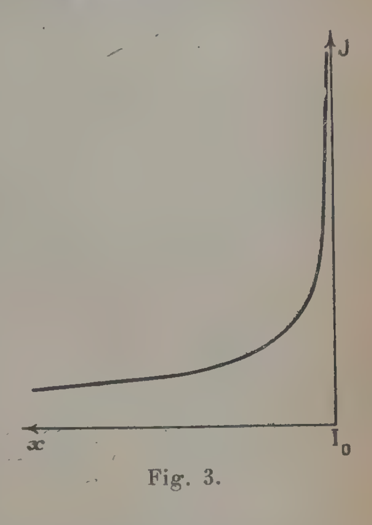


Fig. 3.

Lorsque la source est non plus linéaire mais rectangulaire dans le plan P et de largeur 2Y (fig. 4), on peut obtenir la forme de la raie donnée par une telle source en composant les densités dues à des bandes de largeur infiniment petite dy et d'abscisse y par rapport au milieu de la source. Chacune de ces sources linéaires donnera une densité :

$$dJ = \frac{dy}{\sqrt{4R - X^2}} \qquad \text{avec :} \qquad X = \overline{MI}$$

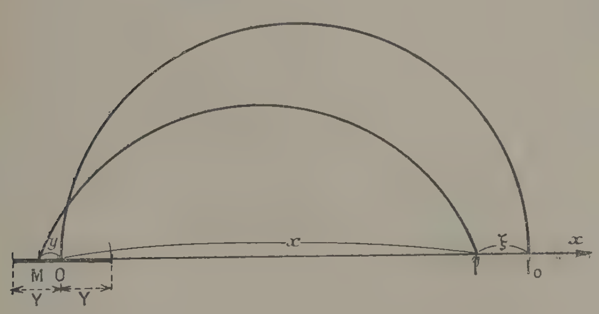


Fig. 4.

si x est l'abscisse de I par rapport à O milieu de la source, il vient

$$X = \overline{MI} = \overline{OI} - \overline{OM} = x - y$$

$$dJ = \frac{dy}{\sqrt{4R^2 - (x - y)^2}}$$

l'intensité totale sera proportionnelle à :

$$J = \int_{x-2R}^{Y} \frac{dy}{\sqrt{R^2 - (x-y)^2}} = \text{Arc sin} \frac{x+Y}{2R} - \text{Arc sin} \frac{x-Y}{2R}$$

$$(\text{pour } x < 2R - Y).$$

(Résultat analogue à celui d'Arnoult (5) dans le cas d'un dispositif à fente) dans la région voisine du front de la raie ($x = 2R + Y$) on peut poser :

$$x = 2R - \xi$$

la densité sera proportionnelle à :

$$J = \text{Arc sin}\left(1 - \frac{\xi - Y}{2R}\right) - \text{Arc sin}\left(1 - \frac{\xi + Y}{2R}\right) \text{ pour } \xi > Y$$

et à $\frac{\pi}{2}$ pour $\xi < Y$.

et en posant : $$\varepsilon = \frac{\xi - Y}{2R}$$

on sait que : $$\text{Arc sin}(1 - \varepsilon) \# \frac{\pi}{2} - \sqrt{\varepsilon} \times \sqrt{2}$$

d'où : $$J \sim \sqrt{\xi + Y} - \sqrt{\xi - Y} \text{ pour } \xi > Y$$
$$J \sim \sqrt{\xi + Y} \text{ pour } -Y < \xi < Y$$

on retrouve la formule donnée par Hubert (*loc. cit.*) au voisinage du sommet de la raie. Comme le remarque Hubert, on pourrait utiliser un tel dispositif sans aucune fente, étant donné la forme relativement aiguë du sommet. Mais on obtient une « queue » importante s'étendant jusqu'à la source ; la figure 5 représente la forme de la raie.

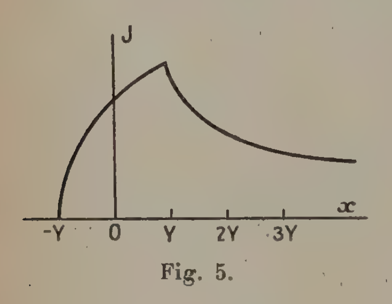


Fig. 5.

Si on mesure la densité moyenne dans une bande de la plaque de largeur $2e$ (comme c'est le cas avec la méthode de comptage des traces individuelles au microscope, méthode qui sera exposée plus loin) l'intensité sera comme le note Hubert :

$$\int_{\xi - e}^{\xi + e} \left\{ \sqrt{\xi + Y} - \sqrt{\xi - Y} \right\} d\xi$$

soit : $$\frac{2}{3} \left\{ (\xi + a)^{\frac{3}{2}} + (\xi - a)^{\frac{3}{2}} - (\xi + b)^{\frac{3}{2}} + (\xi - b)^{\frac{3}{2}} \right\}$$

avec : $$a = e + Y$$
$$b = e - Y.$$

La forme du sommet est moins aiguë.

En résumé, en l'absence de toute fente de définition, une source limitée à une bande rectangulaire allongée donne pour chaque groupe de vitesses une raie, mais cette raie présente une « queue » s'étendant sur toute la plaque.

4. Cas où on utilise une fente de définition. — Revenons au cas de la source linéaire et cherchons, pour éliminer la « queue » de la raie, à interposer un diaphragme, une fente entre la source et la plaque photographique. Différents dispositifs peuvent être utilisés. Deux le sont plus fréquemment :

1° Une fente fine située à une distance de la source faible devant R (fig. 6, A) (les bords de la fente étant parallèles à la source) le plan de la fente étant parallèle au plan P de la plaque ;

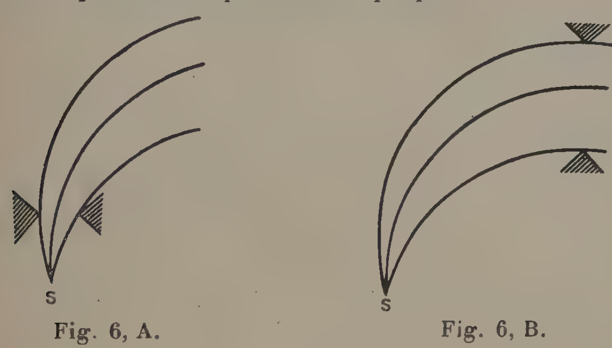


Fig. 6, A. Fig. 6, B.

2° Une fente plus large perpendiculaire au plan P limitant les trajectoires vers le milieu de leur parcours (fig. 6, B).

Disposition dissymétrique de la source et de la fente. — Ces

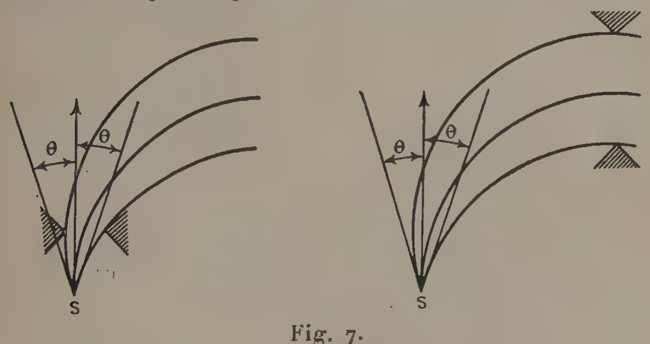


Fig. 7.

fentes peuvent être placées de telle manière que les tangentes en S aux deux trajectoires extrêmes (qui passent juste aux bords F_1F_2 de

la fente) fassent les angles $+\theta$ et $-\theta$ avec la direction initiale SN normale au plan P (fig. 7). Remarquons :

1° que dans ce cas le milieu de la fente ne coïncide pas avec la projection de S sur le plan de la fente ;

2° que cette disposition n'est valable rigoureusement que pour une vitesse V : en effet, pour une vitesse différente, les courbures des arcs SF_1, SF_2 étant différentes, les angles des tangentes en S à ces arcs avec SN ne sont plus égaux en valeur absolue. Néanmoins, *pour un certain domaine de vitesses*, on peut admettre que cette condition est réalisée.

La focalisation se fait encore dans ce cas dans le plan P. Si la source est linéaire, la forme de la raie obtenue est la même qu'en l'absence de fentes, la « queue » étant supprimée brutalement (fig. 8). La figure 9 indique la zone dans laquelle sont comprises les trajectoires.

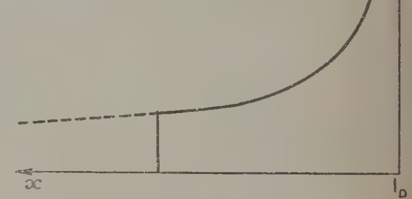


Fig. 8.

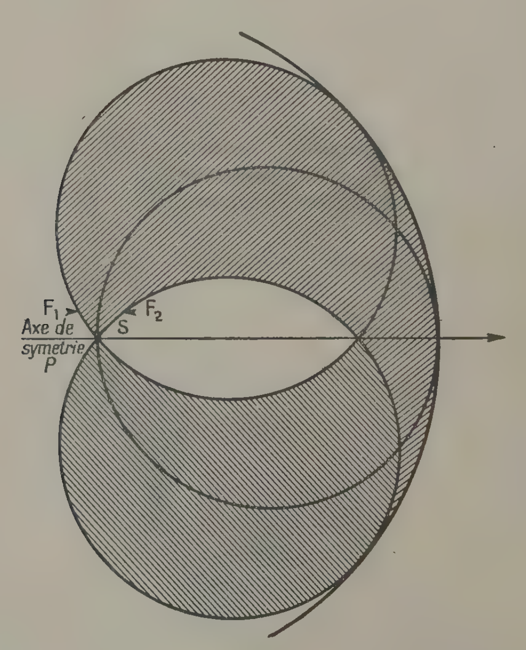


Fig. 9.

Disposition symétrique. — Mais il est gênant de devoir modifier la disposition de la fente pour chaque bande d'énergie des particules. Il est également gênant d'avoir une disposition dissymétrique de la fente. C'est pourquoi on utilise généralement une fente proche de la source et dont le milieu coïncide avec la projection de S sur le plan de la fente. Dans ce cas on voit immédiatement que la focalisation se fait maintenant dans le plan P_1 de la fente (il suffit de regarder la figure 10 montrant que les particules restent dans une zone limitée par des arcs des trajectoires passant par F_1 et F_2 et un arc de la circonférence enveloppe des trajectoires de centre S et de rayon 2R).

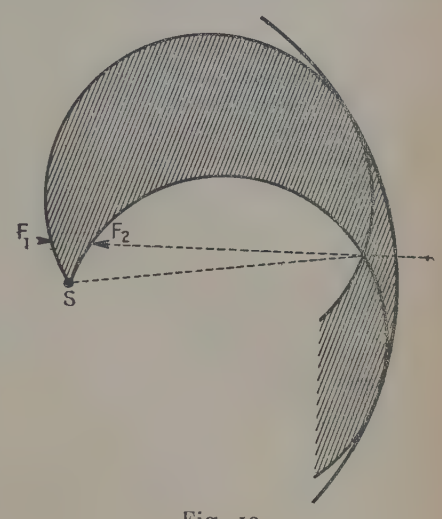


Fig. 10.

Cette disposition de figure est valable quelle que soit la vitesse de la particule. Remarquons :

1° que lorsque la source n'est pas rigoureusement en face du

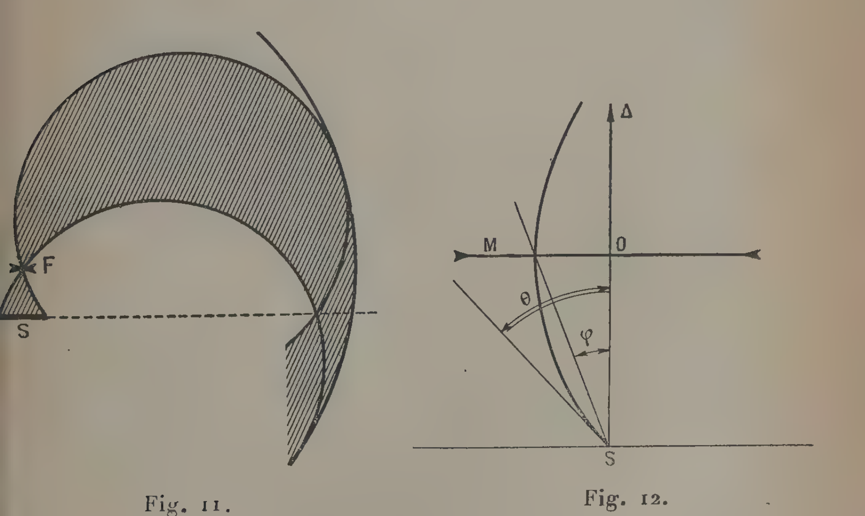


Fig. 11.

Fig. 12.

milieu de la fente et se trouve décentrée, la focalisation se fait dans un plan différent de P_1 ;

2° qu'une source large placée devant une fente infiniment étroite donne lieu à focalisation dans le plan de la source (fig. 11).

Il faut considérer maintenant non plus l'angle θ de la tangente à la trajectoire avec $S\Delta$, mais M étant le point où la trajectoire coupe le plan P_1 de la fente l'angle $(S\Delta, SM) = \varphi$ (fig. 12). Les valeurs absolues de φ sont les mêmes pour deux points M symétriques par rapport à O milieu de la fente, et en particulier pour F_1 et F_2. Si I est l'intersection de l'un de ces rayons avec le plan P_1, on voit que $SI = 2R \cos \varphi$:

$$OI = \sqrt{4R^2 \cos^2 \varphi - h^2}$$

$h = SO$:

$$II_0 = \sqrt{4R^2 - h^2} - \sqrt{4R^2 \cos^2 \varphi - h^2}.$$

Lorsque $\frac{h^2}{R^2}$ est petit on peut écrire en utilisant un développement en série limité au premier terme :

$$II_0 = 2R\left(1 - \frac{h^2}{8R^2}\right) - 2R \cos \varphi\left(1 - \frac{h^2}{8R^2 \cos^2 \varphi}\right).$$

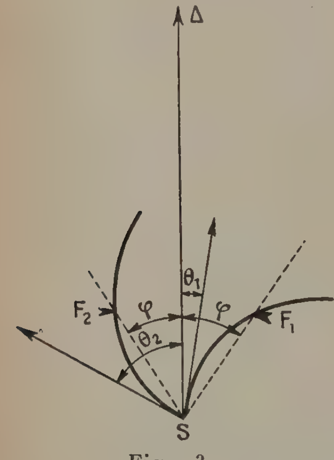


Fig. 13.

Lorsque φ n'est pas trop grand on peut confondre $\cos \varphi$ avec 1 dans le terme $\frac{h^2}{8R^2 \cos^2 \varphi}$ et il vient :

$$II_0 = 2R(1 - \cos \varphi)$$

formule analogue à celle obtenue avec θ. A une approximation supplémentaire :

$$II_0 \# \frac{2R\varphi^2}{2} = R\varphi^2.$$

Mais cela ne veut pas dire que l'on puisse *confondre* θ *avec* φ (fig. 13) et cette distinction n'apparaît pas toujours dans les mémoires étudiant ce dispositif.

Lorsque l'on peut considérer θ, φ et $\frac{h}{2R}$ comme des infiniment petits du premier ordre, on peut montrer que, au second ordre près :

$$\theta - \varphi = \frac{h}{2R}$$

en effet (fig. 14) : $\theta - \varphi = \widehat{TSF} = \widehat{SIF}$

comme angles inscrits interceptant le même arc :

$$\widehat{SIF} = \frac{OS}{IS} = \frac{h}{2R\cos\varphi} \# \frac{h}{2R}.$$

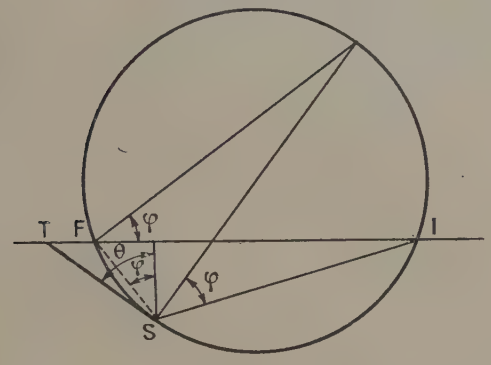


Fig. 14.

La différence $\theta - \varphi$ est donc au 2[e] ordre près indépendante de θ et φ mais elle n'est pas nulle.

Exemple : cas étudié par Hubert :

$$OF_1 = OF_2 = F$$
$$h = 10F$$
$$2R = 100F$$

$$\varphi \# \frac{F}{h} = \frac{F}{10F} = \frac{1}{10}\text{ radian} \qquad \frac{h}{2R} = \frac{10F}{100F} = \frac{1}{10}\text{ radian}$$

$\theta - \varphi$ est égal à φ (voir fig. 15) :

$$\begin{cases} \theta_1 = 0, & \varphi_1 = \frac{1}{10} \\ \theta_2 = -\frac{1}{5}, & \varphi_2 = -\frac{1}{10} \end{cases}$$

(On peut déterminer exactement $\theta - \varphi$) :

$$\text{tg}\,\varphi = \frac{F}{h} \qquad \frac{1}{\cos^2\varphi} = 1 + \text{tg}^2\,\varphi = 1 + \frac{F^2}{h^2}$$

$$\sin(\theta - \varphi) = \frac{1}{2R\cos\varphi} \qquad \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{F^2}{h^2}}}$$

$$\sin(\theta - \varphi) = \frac{h\sqrt{1 + \frac{F^2}{h^2}}}{2R}.$$

Exemple numérique :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{10} = 0,1 \; ; \qquad \varphi = 5^\circ 43'$$

$$\sin(\theta - \varphi) = \frac{10F\sqrt{1,01}}{100F} = \frac{1}{10}(1 + 0,005) = 0,1 \times 1,005 = 0,1005$$

$$\theta - \varphi = 5^\circ 46'$$

$\theta - \varphi$ est ici du même ordre de grandeur que φ, bien que l'ouverture ne soit pas très considérable.

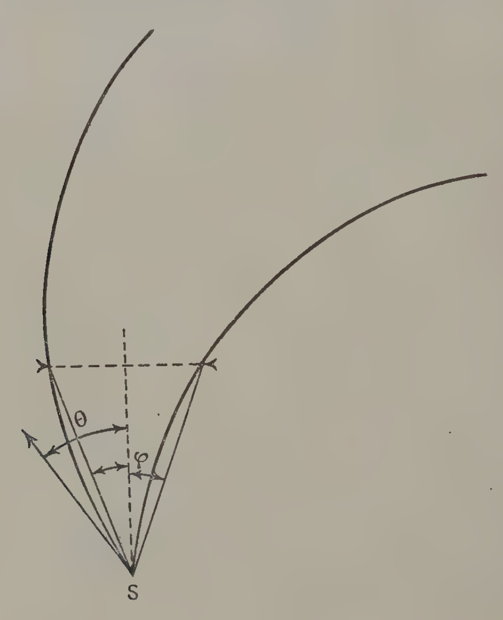


Fig. 15.

La forme des raies, obtenue en représentant la variation de l'intensité $\frac{d\theta}{dx}$ en fonction de x, semble difficile à déterminer puisque l'abscisse x est donnée en fonction de φ et non de θ. Mais comme on a, avec une très bonne approximation, $\theta - \varphi = C^{te}$, $d\theta = d\varphi$ de sorte que l'on peut mesurer l'intensité par $\frac{d\varphi}{dx}$, ce que font d'ailleurs les auteurs qui ont abordé ce problème, sans toujours préciser ce point.

Pour une source infiniment mince (source linéaire), on a donc la même forme de raie que dans le cas d'une fente en θ limitant les trajectoires de $-{}^{m}\theta$ à $+{}_{m}\theta$ pour la vitesse considérée.

Dans le cas d'une source large, les calculs ont été effectués par de nombreux auteurs (4-10). Les discussions mathématiques sont souvent fastidieuses et le résultat dépend beaucoup des valeurs relatives de 2Y largeur de la source, 2F largeur de la fente, R et h (distance de la source à la fente).

5. **Dispositions géométriques comparées de divers spectrographes.** — Il faut remarquer à ce sujet que les calculs doivent être faits pour l'appareil particulier que l'on a à utiliser. Dans le cas de la spectrographie α la géométrie est généralement très différente de celle des spectrographes β.

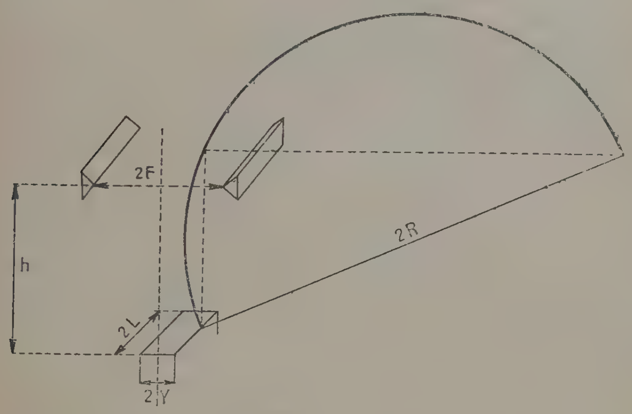


Fig. 16.

Spectro	Auteurs	2Y	2F	2L	h	R
β	Arnoult (5). . . .	0,05	4	4	33	136
	Kaï Siegbahn(10) . .	?	?	20	7 env.	60 à 125
	Exemple donné par Hubert (4) . . .	1	1		10	50
α	Rosenblum . . . I	0,1 à 0,5		env. 10	10 à 20	90-100
	Electro-aimant Bellevue (3) . . . II	0,1 à 0,5		env. 10	10 à 20	150-200
	Rosenblum et Chang, Princeton (11) . .	0,2 à 1		50		250 à 350
	Rosenblum, Aimant Permanent (12). .	0,2 à 2	0,7 à 2	15	10 à 15	250 à 350
	W. G Wadey (13) .	0,32	1,72	1 inch 7/10	25,42	260
	Buechner, Strait, Stergiopoulos et Sperduto (14) . .	?	?	14	?	?

Voici en effet quelques exemples des valeurs de 2Y, 2F, h et R pour différents spectrographes β d'une part, α d'autre part ; j'ai donné également la valeur de 2L longueur de la source parallèlement au champ. Les longueurs sont exprimées en millimètres. Les notations adoptées sont rappelées figure 16.

Les rapports $\frac{h}{R}$, $\frac{2L}{R}$ sont beaucoup plus grands en général pour les spectrographes β que pour les spectrographes α. Bien entendu on pourrait concevoir l'emploi de spectrographes β très grands et à champ faible ou celui de spectrographes α à champ très intense (plus difficilement réalisables).

6. Formes théoriques des raies dans deux cas particuliers. — Les calculs ayant été faits par les différents auteurs pour des spectrographes β, je reproduis ici les résultats des calculs pour deux cas particuliers correspondant à des données d'utilisation du spectrographe α de Bellevue, soit en mm. :

I . .	2Y = 0,2	2F = 0,7	2L = 10	h = 14	R = 280
II . .	2Y = 1,2	2F = 1,2	2L = 10	h = 10	R = 250

Comme nous le verrons, ces calculs ne donnent pas la forme des raies observée expérimentalement, le ralentissement causé par la traversée de

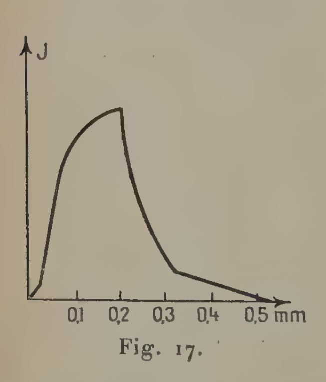


Fig. 17.

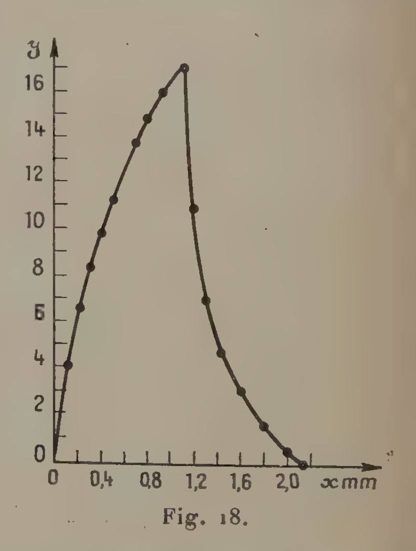


Fig. 18.

l'épaisseur de la source élargissant sensiblement les raies. Nous chercherons plus loin à tenir compte de ce ralentissement.

La figure 17 reproduit les résultats obtenus [1] dans le cas de

[1] Le détail des calculs, faciles mais fastidieux, n'est pas reproduit ici. Les calculs pour l'exemple II ont été menés en admettant qu'on ne

'exemple n° I : source de faible largeur (on utilise généralement la ranche d'une lame d'or ou de nickel), fente de définition de largeur nférieure à 1 mm. (ici 0,7). Dans ce cas, on trouve une raie qui levrait avoir environ 0,2 mm. de largeur à mi-hauteur et une queue s'arrêtant à 0,49 mm. du début de la montée.

La figure 18 correspond à l'exemple n° II qui correspond à une source et à une fente beaucoup plus larges (cette disposition permettant d'avoir une épaisseur de source moindre à intensité égale). La raie est naturellement plus large (environ 0,8 mm. à mi-hauteur).

7. Comparaison avec les résultats expérimentaux. — Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire de M. S. Rosenblum dans l'entrefer du Grand Aimant Permanent, a été décrit dans plusieurs publications (12-15). Rappelons que le champ magnétique obtenu avec le rand aimant est de 12 300 gauss environ pour 18 mm. d'entrefer, la surface des pièces polaires étant de 44×78 cm². Les rayons de courbure des particules α dans un tel champ sont donc compris entre 34 cm. environ pour le rayonnement du ThC', et 26 cm. environ pour les particules du protactinium. Le spectrographe comporte un cadre en laiton qui permet de faire le vide dans l'entrefer grâce à une pompe Holweck et à une pompe préliminaire à palettes. Ce cadre porte latéralement une glissière qui permet d'introduire une pièce qui porte à ses deux extrémités la source avec sa fente de définition d'une part, la plaque photographique d'autre part.

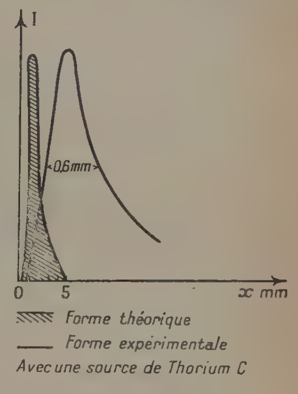


Fig. 19.

La forme des raies est obtenue par comptage au microscope de la densité des traces individuelles dans les nouvelles émulsions photographiques, suivant une méthode qui sera décrite en détail plus loin.

L'expérience montre que la largeur de la raie obtenue dans les conditions n° I définies ci-dessus est de l'ordre de 0,5 mm. à mi-hauteur, en opérant avec un dépôt de thorium B dont l'épaisseur doit être négligeable. D'autre part, la montée de la raie est plus rectiligne que celle qui résulte de la forme calculée. Nous reproduisons figure 19 la forme expérimentale obtenue pour la raie du thorium C comparée à la forme théorique I. Nous avons pensé que l'inhomogénéité du champ pouvait intervenir pour modifier la forme de la

considère que les trajectoires dont l'angle avec la direction moyenne à l'arrivée dans la plaque est inférieur à 0,06 radian.

raie, mais, d'une part, les mesures du champ montrent que les variations de ce champ ne sont pas considérables (inférieures à 3 o/oo) et que la correction de Hartree est très faible dans ces conditions et, d'autre part, la forme et la largeur des raies obtenues avec d'autres spectrographes sont tout à fait comparables. Je pense que la pénétration des atomes radioactifs dans les supports métalliques des sources doit être responsable de cet élargissement, ainsi que de cette modification de forme. Mais il serait très intéressant de faire une étude systématique de la forme des raies, de manière à pouvoir réduire au maximum leur largeur et à obtenir ainsi un meilleur pouvoir de résolution.

CHAPITRE II

INTERVENTION DE DIVERS TERMES CORRECTIFS

1. Influence de l'inclinaison des trajectoires par rapport au plan perpendiculaire au champ magnétique. — Comme on l'a vu, les trajectoires ne sont pas circulaires mais hélicoïdales. Les trajectoires sont enroulées sur des cylindres de rayon inférieur à $R = \frac{mv_0}{He}$. En effet, si δ est l'angle de la vitesse initiale v_0 d'une particule atteignant

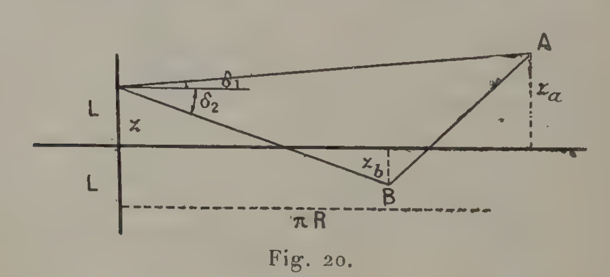


Fig. 20.

la plaque avec le plan normal au champ, les composantes de cette vitesse sont $v_0 \cos \delta$ et $v_0 \sin \delta$. La projection de la particule sur le plan normal au champ décrit une circonférence de rayon $\frac{mv_0 \cos \delta}{He}$ (mouvement circulaire et uniforme), tandis que la projection de la particule sur un axe oz parallèle au champ se déplace d'un mouvement rectiligne et uniforme de vitesse $v_0 \sin \delta$. La trajectoire est donc une hélice tracée sur le cylindre de révolution de rayon $\frac{mv_0 \cos \delta}{He} \leqslant R$. La particule n'atteint la plaque photographique que lorsque l'angle δ est compris entre les valeurs limites correspondant à la différence

maxima des cotes extrêmes de la plaque avec la cote du point de départ de la particule. Il est facile de se représenter les trajectoires en développant le cylindre sur une génératrice passant par la source supposée linéaire et de longueur 2L (fig. 20) si on désigne par z la cote d'un point de la source par rapport au plan médiateur de cette source, et par z_a et z_b les cotes extrêmes de la plaque, les angles extrêmes des rayons émis par le point S et qui atteignent la plaque seront (en confondant les tangentes avec les angles) :

$$\delta_1 = \frac{z_a - z}{\pi R} \qquad \delta_2 = \frac{z_b + z}{\pi R}$$

pour les points extrêmes de la source, ces angles prennent leurs valeurs maxima :

$$\delta_1 = \frac{z_a + L}{\pi R} \qquad \delta_2 = \frac{z_b + L}{\pi R}.$$

Dans le spectrographe de Bellevue on a dans les cas extrêmes :

$$2L = 14 \text{ mm.} \qquad z_a = 3{,}5 \qquad z_b = 3{,}5$$

pour un rayon de 260 mm. :

$$\delta = |\delta_1| = |\delta_2| = \frac{10{,}5}{\pi \times 200} = \frac{10{,}5}{628} \# \frac{1}{60}$$

$$\cos\delta = 1 - \frac{1}{2}\,\frac{1}{3\,600} \# 1 - \frac{1}{7\,000}$$

la particule frappe la plaque à une distance de S égale à $2R\cos\delta$ très voisine de R. On voit que l'approximation que nous avons admise est tout à fait justifiée (Dans le cas où on utiliserait une plaque parallèle au champ, on aurait :

$$z_a = z_b = 9$$

$$|\delta_1| = |\delta_2| = \frac{16{,}1}{628} \# \frac{1}{40}$$

$$\cos\delta \# 1 - \frac{1}{3\,200}\Big).$$

Dans les autres spectrographes et en particulier dans les spectrographes β ainsi que dans le spectrographe α utilisé par Chang à Princeton, cette correction est loin d'être négligeable.

2. Influence de l'utilisation d'une plaque inclinée sur la forme des raies. — Dans le cas où on utilise comme récepteur les nouvelles plaques photographiques utilisées en physique nucléaire (voir plus loin) la plaque, au lieu d'être parallèle au champ, est placée dans un plan incliné par rapport à la direction de ce champ (fig. 21). Si on étudiait dans cette plaque la répartition du nombre de traces dans

une bande très étroite située à l'intersection du plan de la plaque avec le plan de la fente, la forme de la raie serait la même que dans le plan de la fente. Si on étudie une région plus étendue, les trajectoires seront dans la zone limitée par les intersections du plan de la plaque avec les cylindres correspondant aux arcs des circonférences limitant

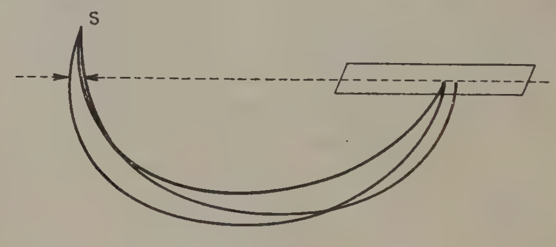


Fig. 21.

la zone hachurée. La focalisation sera différente suivant les bandes explorées de la plaque, mais si la fente n'est pas trop large et si la plaque n'occupe pas une région trop étendue, la forme de la raie ne

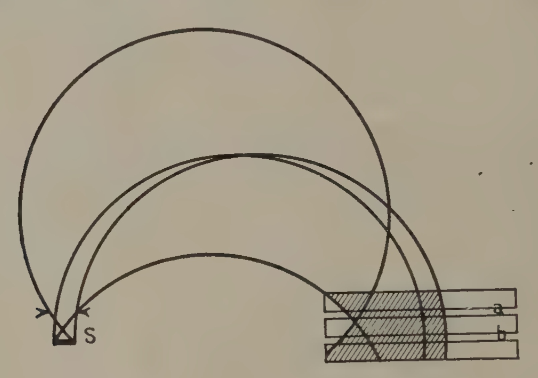


Fig. 22.

sera pas beaucoup modifiée. Néanmoins, cette disposition élargit les raies et modifie un peu leur forme. *Il est nécessaire dans ces conditions de comparer les statistiques faites dans la même bande de la plaque photographique pour avoir une idée exacte de l'intensité de raies différentes.* En effet, pour deux bandes telles que *a* et *b* (fig. 22) on constate par simple examen de la figure que les formes de raies seront différentes et que la position des sommets pourra différer de quelques dixièmes de millimètre (dans le cas du spectrographe de Bellevue).

3. Influence du ralentissement et du « straggling » dans l'épaisseur de la source. — Lorsqu'une source est relativement épaisse, les particules α sont ralenties par la traversée d'une certaine épaisseur de cette couche. Les particules qui sont émises en profondeur le seront davantage. Même en admettant que l'effet de la traversée d'une couche soit seulement de ralentir d'une même quantité la vitesse des particules α (ce qui revient à négliger le « straggling »), nous aurons à la sortie au lieu d'un ou de plusieurs groupes de rayons α de vitesses déterminées, un spectre continu de vitesse pour chaque groupe. En faisant des hypothèses sur la répartition des atomes actifs dans la source et en utilisant les lois du ralentissement des particules α (16), la connaissance de la répartition des vitesses à la sortie de la source permet de prévoir l'élargissement et le changement de la forme des raies.

Soit une source homogène de matière radioactive, d'épaisseur H, d'intensité totale n_0/cm²/sec.

Chaque couche d'épaisseur dz située à la profondeur z (fig. 23) émet par seconde par centimètre carré :

$$n_0 \frac{dz}{\mathrm{H}} \text{ particules.}$$

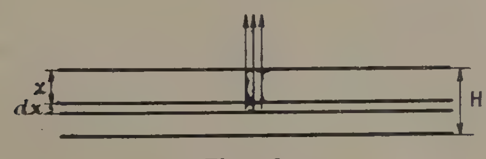


Fig. 23.

Soit V_0 la vitesse d'émission de ces particules α, toutes les particules émises par la couche dz (dans une direction voisine de la normale à la couche) sortiront avec une vitesse moyenne $v_0(1-u)$ inférieure à v_0. La quantité $u = \frac{v_0 - v_z}{v_0}$ est liée à z par la formule de M. Rosenblum (16) :

$$z = k(u - u^2 + 0{,}355u^3).$$

On peut, comme dans le travail cité, exprimer z en mg./cm². Pour les substances radioactives k n'a pas été déterminé, mais on peut évaluer l'effet du ralentissement en prenant pour k la valeur donnée pour l'or pour des particules de 5 Mev : $k = 60$. D'autre part, si on étudie seulement des sources d'épaisseur inférieure à 1 mg./cm², on voit que, à mieux de 1 o/o près, on peut se contenter d'écrire :

$$z = ku.$$

S'il n'y avait pas dispersion des vitesses (« straggling ») les particules α auraient toutes la même vitesse $v_0\left(1-\frac{z}{k}\right)$ en sortant de la source. En réalité, le nombre d'interactions avec les électrons des atomes constituant la source n'est pas le même pour les différentes particules émises, de sorte que la perte d'énergie fluctue : il y a « straggling », dispersion des vitesses autour de la vitesse moyenne $v_0\left(1-\frac{z}{k}\right)$. La théorie de Bohr (17) et Flamm (18) a permis de calculer l'ordre de grandeur de la fluctuation statistique ; ces résultats, déduits de considérations de théorie classique, restent valables en première approximation lorsqu'on cherche à appliquer la théorie quantique (19) (20). Bethe montre cependant que la dispersion doit être plus grande que ne le prévoit la théorie, surtout pour les corps légers. Le résultat de la théorie de Bohr et Flamm est le suivant : le nombre de particules α provenant de la couche z, dz et possédant à la sortie une vitesse comprise entre :

$$v_0\left(1-\frac{z}{K}\right)(1+\varphi) \quad \text{et} \quad v_0\left(1-\frac{z}{K}\right)(1+\varphi+d\varphi)$$

est donné par la répartition gaussienne :

$$n(\varphi)d\varphi = n_0 \frac{dz}{H} \frac{1}{\rho\sqrt{\pi}} e^{-\varphi^2/\rho^2} d\varphi.$$

n_0 étant le nombre total de particules émises par la source normalement à sa surface.

ρ le coefficient de dispersion qui est ici sans dimensions.

La théorie donne pour ρ une valeur proportionnelle à $\sqrt{P}$ avec :

$$P = (16\pi e^4 NZ)z$$

(e, charge de l'électron ; Z, nombre d'électrons par atome ; N, nombre d'atomes par milligramme si l'épaisseur z est exprimée en milligrammes par centimètre carré). Autrement dit P est de la forme $\rho = \sqrt{cz}$, pour un corps donné.

La théorie a été vérifiée expérimentalement par Briggs (21) (les résultats plus récents portant surtout sur des particules de nature ou d'énergie différentes). Il trouve des valeurs de ρ supérieures aux valeurs théoriques.

Nous allons effectuer nos calculs de ralentissement en tenant compte de ce « straggling ». Pour déterminer les valeurs de ρ que nous utiliserons nous admettrons que les valeurs expérimentales de Briggs pour le mica sont valables et nous admettrons que ρ est proportionnel à $\sqrt{P}$, ce qui nous permettra de déterminer les valeurs de ρ pour les sources. Cette manière de procéder permet d'évaluer (d'une

manière approchée) la répartition des vitesses des particules émises par la source d'épaisseur H.

P, proportionnel à $N \times Z$ est proportionnel à Z/A :

pour le mica : $Z/A \# 1/2$,

pour l'or : $Z = 79$, $A = 197$, $Z/A \# 1/2,5$,

pour le protactinium : $Z = 91$, $A = 231$, on peut admettre encore : $Z/A = 1/2,5$.

Nous prendrons donc :

$$\rho = \sqrt{cz}$$

avec $c = c_{\text{mica}} \times \frac{1/2,5}{1/2}$:

$$c = \frac{c_{\text{mica}}}{1,25}.$$

Briggs donne pour le mica, pour $z = 1,3$ mg., $\rho_{\text{mica}} = 3,06 \cdot 10^{-3}$ d'où :

$$c_{\text{mica}} = \frac{3,06^2 \cdot 10^{-6}}{1,3} = 7,2 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad c = 5,7 \cdot 10^{-6}.$$

Cherchons le nombre de particules sortant de la source d'épaisseur H normalement à la surface avec une vitesse comprise entre $v_0(1 - m)$ et $v_0(1 - m - dm)$.

Pour la couche dz le nombre de ces particules sera :

$$n(m)dm = n(\varphi)d\varphi$$

tel que :

$$v_0\left(1 - \frac{z}{k}\right)(1 + \varphi) = v_0(1 - m)$$

soit en négligeant le produit $\varphi \frac{z}{k}$ qui est du second ordre (ce qui peut se justifier *a posteriori*) :

$$\varphi - \frac{z}{k} = -m$$

à z constant $d\varphi = -dm$:

$$n(m)dm = n_0 \frac{dz}{H} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt{cz}} e^{\frac{-\left(\frac{z}{k} - m\right)^2}{cz}} dm.$$

La répartition des vitesses sera donnée, pour l'ensemble de la couche, en intégrant par rapport à z de o à H :

$$N(m)dm = \frac{n_0 dm}{H\sqrt{\pi}} \int_0^H \frac{1}{\sqrt{cz}} e^{\frac{-\left(\frac{z}{k} - m\right)^2}{cz}} dz$$

ou :

$$N(m)dm = \frac{n_0 dm}{H\sqrt{\pi}} F(m)$$

avec :

$$F(m)=\int_0^H \frac{1}{\sqrt{cz}}\, e^{\frac{-\left(\frac{z}{k}-m\right)^2}{cz}}\, dz$$

qui peut s'écrire :

$$F(m)=\frac{2}{\sqrt{c}}\int_0^H \frac{dz}{2\sqrt{z}}\, e^{-\left(\frac{\sqrt{z}}{k\sqrt{c}}-\frac{m}{\sqrt{c}\sqrt{z}}\right)^2} dz$$

ou :

$$F(m)=\frac{2}{\sqrt{c}}\int_0^H e^{-\left(\frac{u}{k\sqrt{c}}-\frac{m}{u\sqrt{c}}\right)^2} du$$

en posant :

$$u=\sqrt{z}.$$

L'étude de la fonction $e^{-\left(\frac{u}{k\sqrt{c}}-\frac{m}{u\sqrt{c}}\right)^2}$ montre qu'elle présente un maximum égal à 1 et qu'elle retombe à des valeurs négligeables pour des valeurs de u de part et d'autre de u_{max}. L'intégrale pour les premières valeurs de m peut être prise de 0 à $+\infty$:

$$\int_0^\infty e^{-\left(\frac{u}{k\sqrt{c}}-\frac{m}{u\sqrt{c}}\right)^2} du = e^{2m/kc}\int^\infty e^{(u^2/k^2c)-(m^2/u^2c)} du$$

$$= e^{2m/kc}.\, k\sqrt{c}.\, e^{\frac{2m}{kc}}\, \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{k\sqrt{c}\sqrt{\pi}}{2}.$$

La fonction $F(m)$ aura d'abord (sauf lorsque H est très petit) une valeur constante $k\sqrt{\pi}$ qui donne pour $N(m)$ $N(m)dm = \frac{n^0 k}{H}\, dm$ confor-

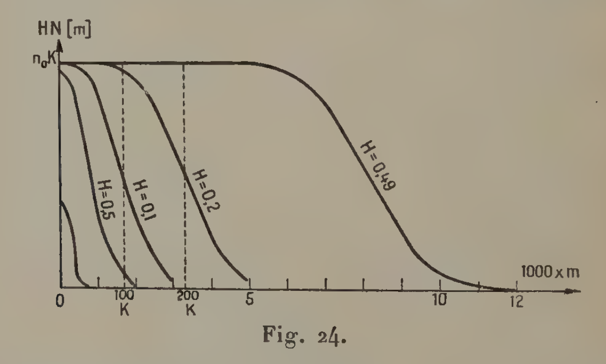


Fig. 24.

mément au résultat obtenu en l'absence de « straggling ». Mais ensuite $N(m)$ décroît et on ne peut représenter ses variations qu'en effectuant une intégration graphique.

La figure 24 donne les variations de $N(m)$ pour $H = 0,1$ et $0,2$

avec en pointillé les résultats que nous aurions en l'absence de « straggling ». On a indiqué également les courbes pour $H = 0{,}05$ et $H = 0{,}49$ mg./cm² pour bien mettre en évidence la modification produite dans la répartition des vitesses lorsque $\Delta v/v = m$ croît.

Le fait que, même pour $H = 0{,}49$, $m \leqslant 0{,}012$ justifie l'approximation que nous avons faite en négligeant le produit $\frac{\varepsilon}{K}\varphi = \frac{\varepsilon}{K}\cdot\left(\frac{\varepsilon}{K} - m\right)$ inférieur à $\frac{0{,}5}{60}\left(\frac{0{,}5}{60} + 0{,}012\right)$ de l'ordre de quelques 10^{-4}.

La répercussion de cette répartition des vitesses sur la forme de la raie peut être déduite de nos résultats. Soit toujours $I = f(x)$ l'équation de la courbe donnant la forme de la raie correspondant à des particules alpha monocinétiques. Les $N(m)dm$ particules émises avec la vitesse $v_0(1 - m)$ donneraient une raie d'équation :

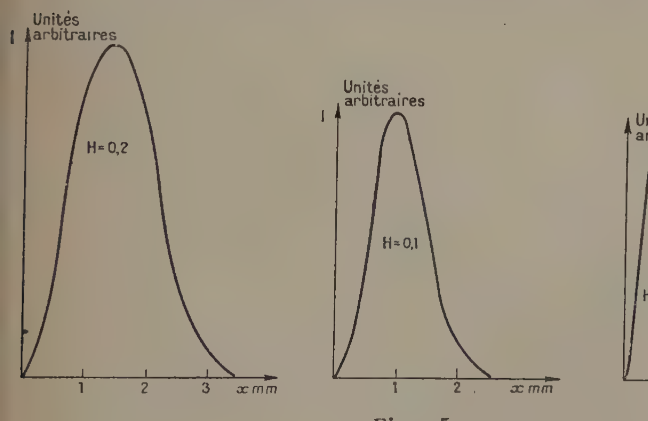
$$I = f(x - 2Rm)$$

et la raie globale sera représentée par :

$$J(x) = \int_0^{+\infty} N(m)f(x - 2Rm)dm$$

l'intégration pouvant être prise de 0 à $+\infty$ puisque la fonction $N(m)$ reste nulle lorsque m est supérieur à la limite supérieure des valeurs utiles.

On peut construire les courbes $y = N(m)f(x - 2Rm)$ pour diffé-



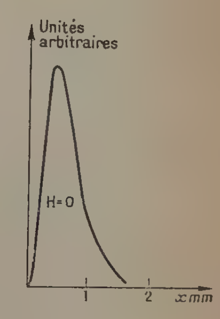


Fig. 25.

rentes valeurs de x et en déduire par intégration graphique les valeurs correspondantes de $J(x)$. Les calculs ont été effectués (en prenant toujours pour $f(x)$ la courbe expérimentale déjà utilisée) et la forme de la raie a été déterminée pour $H = 0{,}1$ et $H = 0{,}2$ mg./cm².

Les courbes obtenues sont reproduites figure 25. Les formes de raies reproduites figure 25 sont tout à fait comparables aux formes expérimentales.

Les comparaisons quantitatives sont plus délicates, étant donné que l'on connaît mal la répartition des atomes du corps radioactif émetteur α dans la couche active et, par suite, le nombre atomique moyen de la couche active, son épaisseur totale et même son homogénéité.

Les résultats obtenus permettent cependant aussi de comprendre mieux, qualitativement, la divergence signalée figure 19, page 18, entre la courbe théorique obtenue en admettant qu'il n'y a aucun ralentissement et la courbe expérimentale pour une épaisseur de matière très faible. Si les atomes radioactifs sont répartis dans une couche d'épaisseur 0,01 mg./cm² la dispersion élargit la courbe et modifie sa forme dans le sens voulu.

4. Influence du gaz résiduel présent dans la chambre du spectrographe. — La pression dans la chambre du spectrographe est toujours, au cours des expériences, inférieure à 10^{-3} mm. de mercure (le plus souvent elle est de l'ordre de 10^{-4} mm.). Comme le parcours des particules α dans un gaz varie, en première approximation, comme l'inverse de la pression, ce parcours pour une particule du polonium sera de l'ordre de :

$$3{,}8 \text{ cm.} \times 760 \times 10^3 = 28{,}9 \times 10^5 \text{ cm.} = 28{,}9.10^3 \text{ m.} = 28{,}9 \text{ km.}$$

Comme les rayons α ne parcourent dans la chambre qu'une longueur inférieure à $\pi \times 40 = 130$ cm., cette longueur est inférieure à la fraction $\frac{10^2 \times 1{,}3}{3.10^6} = 4.10^{-5}$ du parcours total. Le ralentissement et *a fortiori* le « straggling » n'interviennent pas.

5. Influence du « scattering » (diffusion nucléaire). — Le « scattering » des particules α par : 1° les parois du spectrographe, 2° les bords des fentes, 3° le gaz résiduel dans la chambre, peut amener certaines particules à arriver dans l'émulsion photographique avec la bonne direction, sans qu'elles aient été focalisées réellement. Mais pour qu'elles soient comptées il faut en outre que les traces aient la bonne longueur. Comme le « scattering » des particules α n'est pas très important, le nombre des erreurs introduites par ce processus reste faible. Néanmoins, dans la queue des raies on trouve certainement des traces de particules α réfléchies par les parois en particulier et on cherche à diminuer les réflexions en recouvrant les parois du spectrographe d'une couche de vernis à la bakélite, de manière à avoir un corps de faible numéro atomique.

Rossi et Staub (22) indiquent, dans leur ouvrage récent sur les chambres d'ionisation, que la diffusion vers l'arrière (« back scatte-

ing ») des particules α par le métal sur lequel est déposée la source de particules α n'est pas du tout négligeable. Avec une chambre d'ionisation qui compte toutes les particules émises par une source plane émise dans l'angle solide 2π, le nombre de particules comptées est augmenté de plus de 1 o/o par les particules réfléchies dans le support, lorsque ce support est formé d'un corps de numéro atomique élevé (1,3 o/o pour l'or). Cette estimation est fondée sur des considérations théoriques (développées dans un rapport de J. A. Crawford (23) non encore parvenu en France) et sur des mesures expérimentales. Rossi et Staub expliquent que la diffusion simple est négligeable d'après la formule de Rutherford mais que la diffusion multiple augmente notablement le nombre de particules α renvoyées vers l'arrière.

Dans le cas de la spectrographie magnétique, la canalisation des particules α diminue certainement beaucoup l'importance de la correction due à ce « back scattering ». Néanmoins, pour expliquer un fond continu de l'ordre du dix millième, un tel phénomène pourrait peut-être intervenir conjointement à la diffusion des atomes radioactifs dans le support. Il serait intéressant, pour diminuer l'importance de ces effets parasites, d'utiliser des sources déposées sur des films très minces de métaux ou, mieux, sur des films cellulosiques.

D'autre part, la diffusion multiple peut augmenter la diffusion due aux bords des fentes. On peut peut-être expliquer ainsi la raison pour laquelle on obtient souvent des « queues » plus faibles avec des sources déposées sur la tranche d'une lame métallique qu'en utilisant une source limitée par une fente de source.

6. Queue des raies. — On constate toujours la présence en nombre plus ou moins grand suivant les sources (propreté, support, épaisseur de matière) de particules α beaucoup plus lentes que celles émises par la source et ralenties dans l'épaisseur de la matière formant cette source. La courbe représentant le nombre de particules par champ, en fonction de l'abscisse si elle débute à zéro en général, est prolongée par une « queue » du côté des basses énergies. Cette queue s'étend pendant plusieurs centimètres, soit sur une bande d'énergie atteignant 1 Mev ou plus. On ne peut analyser avec certitude la cause de la présence de ces particules très ralenties, mais il semble bien qu'elle soit à attribuer à la présence de poussières sur la source et les fentes, à la pénétration des atomes radioactifs assez profondément dans le support, 5 cm. correspondant à un ralentissement $\frac{\Delta v}{V} = \frac{5}{50} = 10$ o/o soit, d'après S. Rosenblum (thèse), pour 5 Mev à 3 mg./cm^2 de Ag (soit 2,9 μ), 4,5 mg./cm^2 d'or (soit 2,3 μ). 1,5 mg./cm^2 de mica (soit 5 μ).

L'importance de la hauteur de la queue par rapport à celle du sommet est variable. A 300 Kev du sommet, Wadey (13) observe un

fond de 2.10^{-3} du sommet principal; à 500 Kev de 2.10^{-4}. Le fond obtenu à Bellevue est, dans les conditions moyennes, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3}. Naturellement, il est très important de réduire ce fond au maximum pour chercher les raies de structure fine.

CHAPITRE III

UTILISATION DU SPECTROGRAPHE ALPHA DE BELLEVUE

1. Utilisation des nouvelles plaques photographiques. — La méthode de focalisation semi-circulaire a été utilisée d'abord, comme pour les électrons β, en recevant les particules soit sur une plaque photographique normale aux trajectoires, soit sur un compteur. M. S. Rosenblum (3) a découvert la structure fine en utilisant la plaque photographique : chaque groupe de rayons α de vitesse initiale déterminée donne une raie qui est visible à l'œil nu lorsque la pose est suffisamment longue et dont l'analyse au photomètre, compte tenu des lois du noircissement de la plaque et en particulier de la saturation, permet de déterminer la forme.

Le Grand Aimant Permanent de Bellevue (25) a été construit par S. Rosenblum et Tsaï pour permettre des poses longues avec un champ magnétique constant et sans dépense d'énergie. L'augmentation de la durée des poses permet d'étudier la structure fine à l'aide de sources de faible intensité. L'utilisation systématique et le perfectionnement des nouvelles plaques photographiques à émulsions très riches en argent permettent maintenant d'enregistrer les traces individuelles des particules ionisantes et notamment des particules α. Il était naturel de songer à utiliser ces plaques en spectrographie magnétique. En effet, une raie n'est visible à l'œil nu sur une plaque ordinaire que lorsque le nombre de particules l'ayant atteinte par millimètre carré est de l'ordre de 1 500 à 3 000 au voisinage du sommet de la raie. Si une plaque photographique Ilford C_2, par exemple, est substituée à une plaque ordinaire on pourra compter au microscope le nombre de trajectoires contenues dans un champ et ce nombre sera maximum au sommet de la raie. En explorant différentes bandes de la plaque photographique et en ajoutant les résultats obtenus, on voit qu'une raie pourra être décelée lorsque la densité des trajectoires au sommet sera de l'ordre de 10 à 100 par millimètre carré. Ce procédé permet donc, à durées de poses égales, d'étudier des sources cent fois plus faibles qu'avec une plaque ordinaire, et le gain peut être encore bien supérieur dans certains cas.

D'autre part, le noircissement d'une plaque examinée à l'œil nu est un noircissement global. Un voile léger dû à la lumière peut se

uperposer au noircissement dû aux particules α ; de toutes manières, es particules α parasites provenant soit d'une pollution du spectro-raphe, soit de réflexions sur les parois, interviennent pour donner n noircissement global, alors que les nouvelles plaques permettent e discriminer entre les bonnes et les mauvaises traces.

Les propriétés de ces nouvelles plaques photographiques sont bien onnues actuellement. A cause du « straggling » les longueurs des traces e particules d'énergie donnée se répartissent autour d'une longueur a plus probable suivant une courbe de Gauss. Pour utiliser ces nou-elles plaques en spectrographie magnétique, on applique la méthode écrite par S. Rosenblum (12, 15). Les plaques photographiques sont lacées, en général, non pas perpendiculairement aux trajectoires des articules, mais obliquement, de manière à ce que ces particules énètrent dans la gélatine en faisant un angle assez petit avec la sur-ace. Cet angle modifié après développement par la contraction de a gélatine (26) est assez faible pour que la trajectoire entière dont la ongueur est de quelques dizaines de microns, soit contenue dans a couche sensible d'épaisseur 20 à 25 μ. La plaque étant placée dans le ide, la gélatine se détachait parfois du verre, nous utilisons mainte-ant des séries de plaques Ilford C_2 qui ne présentent plus cet incon-énient. Le « fading » n'existant pratiquement pas dans le vide, en absence d'oxygène et de vapeur d'eau ne peut nous gêner, même ans le cas de poses de plusieurs semaines, à condition de développer es plaques aussitôt après exposition. Le travail de K. B. Mather (27) tudiant le « fading » des traces de protons dans une pression de ordre de 1 mm. de mercure confirme ce point de vue.

Regardons de plus près comment est réalisée la focalisation dans e cas d'une plaque placée obliquement. Les trajectoires circulaires es particules α frapperont la plaque sous l'incidence donnée ; la irection de la petite trace rectiligne prolongeant la trajectoire circu-aire fera, lorsque la fente est peu ouverte, un angle très faible avec a normale au plan de la fente. On utilise généralement des plaques llongées (180×18 mm^2 ou 180×13 mm^2) dont la grande dimen-ion est parallèle au plan de la fente et normale au champ. Les tracks » dans la gélatine seront donc sensiblement dans un plan ormal au plan de la fente.

Soit 2L la longueur de la source (parallèle au champ), soient a et b es largeurs des deux bandes de la plaque situées de part et d'autre u plan normal à la source en son milieu. Si on développe les trajec-oires hélicoïdales issues des deux extrémités de la source et arrivant ux bords opposés de la plaque (fig. 26), on voit que la différence ntre les angles extrêmes faits par les trajectoires avec le plan normal la source sont, comme nous l'avons déjà remarqué page 20 :

$$\frac{L + b \sin \psi}{\pi R} + \frac{L + a \sin \psi}{\pi R}$$

ψ étant l'inclinaison de la plaque.

Pour : $L = 7$ mm. $a = b = 9$ mm. $\operatorname{tg} \psi = \frac{4}{10}$
$R = 250$ $\sin \psi = 0{,}37$
$\pi R = 785$

la différence entre les angles extrêmes sera :

$$\frac{7 + 3{,}3}{785} = 2\,\frac{10{,}3}{785} = \frac{20{,}6}{785} = 0{,}026$$



Fig. 26.

à environ 1° près les trajectoires pénètrent donc dans la gélatine sous un angle d'incidence égal à ψ (Les traces peuvent être ensuite courbées par la diffusion) (ou « scattering »).

Au microscope on observera par la diffusion un angle ψ_1 qui sera inférieur à ψ à cause de la contraction de la gélatine au moment du développement (26).

2. **Longueur des traces.** — Les traces correspondant à des particules focalisées auront des longueurs correspondant aux énergies de ces particules.

L'étalonnage des longueurs des traces en fonction de l'énergie des particules a été effectué par plusieurs méthodes. Pour une énergie donnée et à cause du « straggling » d'une part, de l'incertitude sur le premier et le dernier grain due à la dimension finie des grains et à leur espacement d'autre part, les longueurs se répartissent autour d'une longueur la plus probable suivant une loi gaussienne. L'unité d'écart a été déterminée : elle correspond à 3 à 4 o/o du parcours (voir ci-dessous nos mesures sur l'étalonnage des nouvelles plaques).

La plaque photographique recueille, outre les particules α issues de la source et focalisées normalement, des particules parasites provenant soit de la pollution de l'appareil, soit de réflexions sur les parois. Pour détecter les raies sur une plaque, on compte le nombre de traces contenues dans un champ du microscope et on étudie les variations de ce nombre en fonction de l'abscisse sur la plaque, comptée parallèlement à la grande dimension de la plaque. On se déplace le long d'une bande dont la largeur est la largeur du champ ; en utilisant une vis micrométrique on peut opérer de manière à compter le nombre de traces contenues (ou plutôt dont le point d'im-

pact est contenu) dans un champ carré, de côté Δx, puis dans le champ immédiatement contigu, et ainsi de suite pour toute la bande. Comme les fluctuations statistiques interviennent, on ne peut généralement se contenter d'une seule bande et on explore plusieurs bandes successives en déplaçant la plaque dans le sens de sa petite dimension. On additionne ensuite le nombre de traces comptées dans un rectangle de largeur Δx et de longueur $\Delta y = n\Delta x$, si n est le nombre de bandes explorées. On diminue ainsi l'erreur statistique comme nous le verrons. Nous reviendrons également sur les modifications apportées à la focalisation du fait de l'emploi d'une plaque inclinée.

On ne doit compter que les traces réellement focalisées, et non les

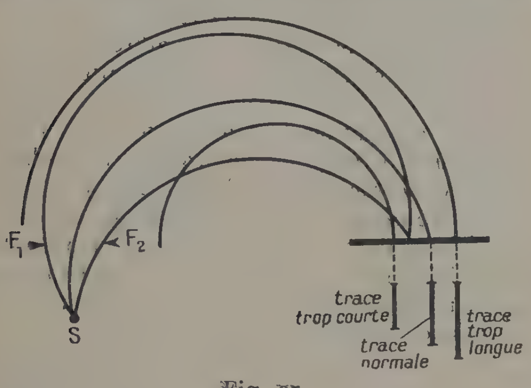


Fig. 27.

traces parasites. Pour cela on tient compte des propriétés 1°, 2°, 3°, et on ne compte que les traces : 1° qui sont, à l'origine, sensiblement parallèles à oy ; 2° qui pénètrent dans la gélatine sous un angle voisin de ψ_1 ; 3° dont la longueur correspond à l'énergie des α focalisés au point d'abscisse x [1] (Certaines particules parasites provenant de sources de pollution situées au voisinage du plan de la fente donnent, en effet, des traces satisfaisant aux conditions 1 et 2 mais non à 3) (fig. 27). On tiendra compte naturellement de l'écart moyen et on comptera pour chaque région explorée correspondant à l'énergie E, les traces de longueur comprise par exemple entre $l - \Delta l$, $l + \Delta l$, l étant la longueur la plus probable pour les particules d'énergie E et $2\Delta l$ une erreur admissible, par exemple la largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss, ou une longueur un peu plus

[1] Avec une tolérance qui est déterminée par l'importance des variations de longueur dues aux « straggling » dans l'émulsion.

grande pour tenir compte de la largeur de la raie et des différences des angles d'incidence.

3. Erreurs statistiques. — Expérimentalement, on obtient une courbe donnant la répartition spectrale du rayonnement d'une source déterminée en comptant le nombre de traces contenues dans une bande transversale de la plaque photographique de largeur Δx, Δx étant égal à n fois la largeur du champ du microscope ($n = 1, 2, 3, 4$, rarement > 4) et de longueur variable. La probabilité pour qu'une particule α émise par la source atteigne la plaque dans cette bande Δx d'abscisse moyen x est un nombre déterminé $p(x)$ qui dépend à la fois de la forme de la raie (géométrie de l'appareil, ralentissement, « straggling ») et de la répartition spectrale du rayonnement α du corps considéré. Si la durée d'exposition a été telle que le nombre total de particules émises par la source est N, le nombre le plus probable de particules α tombant dans la bande Δx sera l'entier égal à la partie entière de $m = p\mathrm{N}$.

En réalité, on observe généralement un nombre n différent. Le calcul des probabilités permet de déterminer la probabilité $\mathrm{W}(n)$ pour que l'on trouve n traces. On peut en effet se ramener au problème classique des épreuves répétées N fois en considérant l'émission d'une particule α comme une épreuve, l'épreuve étant considérée comme favorable lorsque la particule tombe dans la bande Δx. La formule de Poisson, valable lorsque N est grand, quel que soit $p(x)$ et par suite m, nous donne immédiatement :

$$\mathrm{W}(n) = \frac{m^n}{n\,!}\,e^{-m}.$$

On observera un maximum pour la valeur de n égale à la partie entière de m [si m est entier $\mathrm{W}(m) = \mathrm{W}(m-1)$].

Si on cherche la valeur moyenne de l'écart $n - m$, on trouve naturellement zéro, les valeurs supérieures à m compensant les valeurs inférieures. Si on cherche la valeur quadratique moyenne de cet écart $\sqrt{\overline{(n-m)^2}}$, on trouve $\sqrt{m}$, cela étant vrai rigoureusement quel que soit m, pourvu que N soit grand.

L'erreur relative sera $\frac{\sqrt{m}}{m} = \frac{1}{\sqrt{m}}$. On divise donc l'erreur relative par 10 en multipliant par 100 le nombre de particules comptées. D'où la nécessité d'explorer une surface plus grande de plaque, ou de poser plus longtemps pour étudier les raies faibles. $\sqrt{m}$ est la valeur de l'écart quadratique moyen. La probabilité pour que l'erreur $|n - m|$ dépasse $\sqrt{m}$ est de l'ordre de 30 o/o (pour $m = 4$ on trouve : 0,22, pour $m = 5$: 0,29, pour m très grand : 0,32). Mais si la probabilité pour que l'erreur dépasse $\sqrt{m}$ n'est que de 32 o/o pour m grand, la

probabilité pour qu'elle dépasse $1{,}5\sqrt{m}$ n'est encore que 15 o/o ; remarquons que l'erreur est $\sqrt{m}$ et non $\sqrt{n}$, ces deux nombres peuvent différer beaucoup lorsque n est petit. Exemple : $m = 5$, $m = 2$ ou 3 ; supposons $n = 3$ l'erreur est de $2 < \sqrt{m}$, mais cette erreur est supérieure à $\sqrt{3} = 1{,}73$. Expérimentalement, comme c'est n qui est déterminé, on prendra une erreur légèrement supérieure à $\sqrt{n}$.

Ces erreurs sont dues uniquement au fait que l'émission s'effectue au hasard. Il faut tenir compte aussi des erreurs de comptage : on peut compter une trace trop longue ou trop courte ou trop inclinée, ou omettre une trace il y a également des taches et des rayures qui rendent le comptage plus difficile. D'après la loi des erreurs de Gauss, il semble qu'on puisse admettre que ces erreurs soient proportionnelles à $\sqrt{m}$. Expérimentalement, il semble qu'on puisse considérer que la courbe théorique passerait dans la bande comprise entre deux courbes qui se déduisent de la courbe expérimentale en ajoutant aux ordonnées n, $\pm k\sqrt{n}$, k étant de l'ordre de 2, étant entendu que la courbe peut sortir de la bande exceptionnellement. On cherchera donc à compter un très grand nombre de traces pour réduire l'erreur statistique relative et la position et l'intensité des raies déterminées lorsque le nombre de traces sur le sommet est faible, sont moins bien définies que lorsqu'on a une statistique nombreuse.

4. Analyse du spectre d'une substance émettrice α. — L'exploration d'une bande de la plaque photographique donne, par comptage des traces satisfaisant aux diverses conditions requises, une fonction $n = f(x)$ donnant le nombre de traces par unité de surface, en fonction de l'abscisse x. Cette fonction est représentée par une courbe. En tenant compte des conditions statistiques définies ci-dessus, on peut chercher à déduire de cette courbe le spectre α de l'émetteur considéré, c'est-à-dire l'énergie et l'intensité relatives des différents groupes de particules émises par le corps. Pour cela on cherchera quels sont les maxima de la courbe qui ne peuvent être expliqués par des fluctuations statistiques et on cherchera à identifier la courbe avec celle que l'on obtiendrait en composant un certain nombre de raies simples d'intensités et d'énergies convenables. Autrement dit, on cherchera à identifier :

$$f(x) = \Sigma I_k \varphi_k(x)$$

$\varphi_k(x)$ étant la fonction représentant une raie simple dont le sommet correspond au $k^{\text{ième}}$ maximum de la courbe $n = f(x)$ et I_k un nombre proportionnel à son intensité. Soit $n = \varphi(x)$ l'équation d'une raie

type, correspondant à la fois à la géométrie et à l'épaisseur de matière de la source considérée, on pourra écrire :

$$\varphi_k(x) = \frac{R}{R_k} \varphi(x - x_k).$$

En effet, pour un rayon de courbure double le nombre des particules tombant par unité de surface sur le sommet sera moitié, l'angle solide étant deux fois plus faible.

Lorsque les raies sont bien nettement séparées les unes des autres, ce travail est facile, mais il n'en est pas de même lorsque les raies sont proches. Il peut arriver que deux raies donnent un seul maximum dont l'énergie est intermédiaire entre celles des maxima des deux raies composantes. Dans ce cas, la structure échappera à l'observation, à moins que la largeur de la raie résultante soit nettement plus grande que celle d'une raie simple. Mais dans ce cas on ne peut connaître avec précision les énergies et les intensités des deux raies.

Dans d'autres cas, on discernera nettement l'existence d'une raie par un maximum ou une « bosse » de la courbe, mais on ne pourra pas non plus fixer la position de la raie et son intensité.

De toutes manières, il est toujours délicat de procéder à la décomposition d'un spectre α et il faut le faire avec beaucoup de circonspection.

5. Rapport de l'intensité de deux raies. — Du fait que la largeur géométrique à la base d'une raie idéale correspondant à une source linéaire est comme on l'a vu proportionnelle à R (largeur $R\varphi^2$), la forme de la raie est changée lorsque l'on a affaire à deux raies relativement éloignées. Comme on ne connaît pas la forme exacte d'une raie expérimentale, on tiendra compte d'un élargissement approximatif. De toutes manières, pour comparer l'intensité des raies obtenues après décomposition, il est préférable de comparer les surfaces des courbes à la hauteur des sommets.

Mais le rapport des intensités de deux groupes de particules α d'énergies assez différentes n'est pas égal au rapport des surfaces S et S′ des deux raies : en effet, les circonférences parcourues par les particules des deux groupes ayant des longueurs différentes, l'angle solide utile est plus grand pour la raie la moins rapide. Si R et R′ sont les deux rayons, le rapport des angles solides est $\frac{R'}{R}$. Le rapport des intensités est donc :

$$\frac{J}{J'} = \frac{S}{S'} \frac{R'}{R}$$

naturellement, pour deux raies rapprochées $\frac{R}{R'} \# 1$:

$$\frac{J}{J'} \# \frac{S}{S'}.$$

CHAPITRE IV

POUVOIR DE RÉSOLUTION ET LUMINOSITÉ D'UN SPECTROGRAPHE MAGNÉTIQUE

Comme en spectrographie optique, le pouvoir de résolution correspond à la facilité plus ou moins grande avec laquelle on peut séparer deux rayonnements d'énergies voisines et la luminosité à l'intensité des raies obtenues pour une source d'éclat déterminé. Ces deux grandeurs varient en sens inverse l'une de l'autre, en fonction de la plupart des paramètres physiques du spectrographe.

Nous commencerons par définir ces deux grandeurs de manière plus précise, afin de pouvoir les exprimer par des nombres.

1. Pouvoir de résolution. — Si x_M est l'abscisse du sommet de la raie correspondant aux particules de vitesse v, le pouvoir de résolution sera d'autant plus grand que $\frac{dx_M}{dv}$ sera plus élevé. Comme ce sont les énergies E des particules que l'on détermine, nous considérerons ici la quantité $\frac{dx_M}{dE}$ qui varie dans le même sens que $\frac{dx_M}{dv}$ et nous dirons que le pouvoir de résolution est proportionnel à $\frac{dx_M}{dE}$. Mais $\frac{dx_M}{dE}$ peut être très grand sans que l'on puisse séparer deux raies voisines si les raies sont très aplaties. Nous sommes donc amenés à tenir compte de la largeur des raies ; nous la ferons intervenir en introduisant la largeur de la raie à mi-hauteur Δx et nous appellerons pouvoir de résolution la quantité :

$$B = \frac{\frac{dx_M}{dE}}{\Delta x}.$$

Rappelons que la possibilité de séparer deux raies dépend non seulement de l'écartement, mais encore de l'intensité relative des deux raies. Indiquons également que le choix de la largeur à mi-hauteur est assez arbitraire et correspond seulement à une valeur raisonnable pour les formes de raies que l'on obtient en général en spectrographie magnétique.

La formule donnant P peut s'écrire $P = \frac{1}{\Delta E}$, ΔE étant la largeur à mi-hauteur de la courbe représentant les variations de la densité des traces en fonction de l'énergie.

2. Luminosité. — La luminosité de l'appareil sera d'autant plus grande que la fraction du nombre des particules émises par la source qui atteignent la plaque est plus grande. On pourrait donc définir la luminosité par cette fraction. Mais il semble préférable de considérer le rapport du nombre N de particules de vitesse v tombant sur la plaque au nombre n_0 de particules de cette vitesse émises par l'*unité de surface* de la source :

$$Lu = \frac{N}{n_0}.$$

C'est ce rapport que nous appellerons luminosité du spectrographe. Cette définition donne une luminosité égale pour des spectrographes utilisant des sources d'intensité très différentes mais de même brillance, correspondant à une même épaisseur de la couche radioactive, donc pour lesquelles la correction du pouvoir de résolution due au ralentissement sera la même.

3. Cas du spectrographe semi-circulaire. — Les expressions de P et de Lu sont faciles à expliciter. Avec les notations déjà employées E désignant l'énergie cinétique de la particule, il vient :

$$x_M = \frac{2mv}{He} = \frac{2\sqrt{2mE}}{He}$$

(si la correction de relativité est négligeable)

$$\frac{dx_M}{dE} = \frac{\sqrt{2m}}{He} \quad \frac{1}{\sqrt{E}} = \frac{\sqrt{2mE}}{He} \quad \frac{1}{E} = \frac{R}{E}.$$

D'autre part, si 2Y est la largeur de la source, la largeur théorique de la raie à la base est $2Y + R(\varphi^2 + \psi^2)$, φ et ψ étant les demi-ouvertures du faisceau de particules α dans le plan des trajectoires moyennes et perpendiculairement à ce plan. Nous avons vu que dans le spectrographe de Bellevue $R\psi^2$ est négligeable. La largeur de la raie est donc à la base $2Y + R\varphi^2$ et, à mi-hauteur, elle ne peut être calculée simplement. D'ailleurs, dans le cas des particules α, nous avons vu que la largeur à mi-hauteur dépend beaucoup de l'absorption et du « straggling » dans l'épaisseur de la couche contenant les atomes radioactifs, phénomènes indépendants de la géométrie du dispositif. On a un *ordre de grandeur* du pouvoir séparateur en admettant une largeur à mi-hauteur égale à 2Y (sauf lorsque 2Y est petit devant $R\varphi^2$). Dans ce cas :

$$P = \frac{\sqrt{2m}}{He} \frac{1}{\sqrt{E}} \frac{1}{2Y} = \frac{R}{2YE}.$$

Numériquement dans le cas du spectrographe de Bellevue pour $E \# 6$ Mev (thorium C) $\Delta x = 0,5$ mm., $R = 300$:

$$P = \frac{300}{6\,000 \times 0,5} = \frac{1}{10} \text{ Kev}^{-1}.$$

La largeur de la raie à mi-hauteur correspond à environ 10 Kev, soit 1,7 0/00 de l'énergie des α. Naturellement l'épaisseur de la source en élargissant les raies diminue notablement le pouvoir de résolution : pour le protactinium on trouve une largeur de raie à mi-hauteur de l'ordre de 2,5 mm. soit 50 kilovolts, soit 1 o/o de l'énergie des particules α.

Luminosité : on trouve aisément pour une source de largeur 2Y, de longueur 2L et pour une plaque de hauteur Z projetée sur la direction du champ :

$$Lu = \frac{n_0 \times 2Y \times 2L}{4\pi} \times \frac{Z}{\pi R} \times \frac{2F}{h} \times \frac{1}{n_0} = \frac{2YLZF}{\pi^2 R h};$$

pour le spectrographe de Bellevue on trouve dans des conditions moyennes (en millimètres : $Y = 0,25$; $L = 10$; $Z = 4$; $F = 1,5$; $R = 250$; $h = 15$) :

$$Lu = \frac{1}{1\,250} \left(\text{angle solide } \frac{4\pi}{1\,250}\right);$$

pour une source émettant 1 250 particules α par millimètre carré par seconde, la plaque recueille une particule α par seconde. Dans une chambre d'ionisation utilisant un angle solide voisin de 2π avec la même source, la chambre collecterait 3 750 α/sec. mais naturellement le pouvoir de résolution serait beaucoup plus faible.

4. Recherche des conditions optima. — Dans un travail récent sur les spectrographes β, G. Geoffrion (28) établit, au moyen des formules donnant le pouvoir de résolution et la luminosité, les conditions optima pour lesquelles la luminosité est la plus grande à pouvoir de résolution égal (sa définition du pouvoir de résolution est différente de la nôtre du fait qu'il considère les quantités de mouvement au lieu des énergies). Il arrive à la conclusion qu'on travaille dans des conditions bien meilleures en augmentant l'entrefer de l'aimant ou de l'électro-aimant qui produit le champ. Ses calculs s'appliquent naturellement aux spectrographes α (bien que la vérification des formes de raies théoriques semble moins bonne que pour les électrons). Mais dans le cas du spectrographe de Bellevue on ne pourrait naturellement pas augmenter dans de larges limites l'entrefer de l'aimant permanent car le champ ne serait plus suffisant pour que la focalisation se fasse toujours dans l'entrefer. On doit se contenter d'agir sur les autres variables, c'est-à-dire de choisir pour chaque problème particulier les conditions de pouvoir de résolution

et de luminosité qui conviennent pour la solution de ce problème en agissant :

1) sur la largeur de la source 2Y ;
2) sur la largeur de la fente 2F ;
3) sur la distance fente-source h.

La valeur de 2L, longueur de la source, doit être la plus grande possible dans tous les cas.

SECONDE PARTIE

Etalonnage des nouvelles plaques photographiques.

Nous avons expliqué l'intérêt de l'utilisation des nouvelles plaques photographiques en spectrographie magnétique. En vue d'utiliser ces nouvelles plaques, nous avons été amenés à étudier d'un peu plus près leurs caractéristiques. L'étude générale de ces plaques et de l'ensemble de leurs propriétés n'entre pas dans le cadre de ce travail. De nombreuses publications générales sur le sujet (29-31) permettent de suivre le développement de cette technique et les progrès des émulsions depuis les premières observations qui remontent au début des recherches sur la radioactivité naturelle jusqu'aux progrès récents des plaques à électrons, en passant par les travaux de A. Jdanov (32), M. Blau, Shapiro et C. F. Powell (33-35).

En ce qui concerne l'utilisation de ces plaques à la spectrographie magnétique, nous avons vu que si l'essentiel du dépouillement des résultats consiste à compter le nombre de traces dans de nombreux champs du microscope, il importe, pour distinguer les traces provenant des particules focalisées des traces parasites, de connaître la longueur de la trace correspondant à une particule d'énergie donnée. La connaissance de la relation entre la longueur de la trace et l'énergie de la particule, si elle est moins importante pour nous que pour les chercheurs qui déterminent l'énergie des particules uniquement par la détermination de cette longueur, nous est cependant nécessaire. C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier la relation parcours-énergie dans les nouvelles plaques.

Procédés pour obtenir la relation parcours-énergie. Interprétation.

Pour obtenir cette relation entre la longueur déterminée au microscope de la trace d'une particule α et l'énergie de cette particule, différents procédés ont été utilisés.

1. Imprégnation de la couche sensible. — On peut imbiber la gélatine d'une solution convenablement diluée d'un sel radioactif émettant des particules α. Les atomes émetteurs α sont ainsi disséminés dans l'épaisseur de la couche sensible. L'émulsion étant séchée et abandonnée pendant un temps convenable, après développement on obtient une série de trajectoires (ou d'étoiles s'il y a filiation radioactive avec plusieurs émetteurs α successifs) issus de points répartis dans toute la couche sensible. On détermine alors les longueurs des traces au microscope (soit à l'aide d'un micromètre oculaire préalablement étalonné pour l'objectif considéré, soit par micro-projection). On peut déterminer la longueur de toutes les trajectoires quelle que soit leur inclinaison par rapport au plan de visée du microscope, il faut alors tenir compte de la contraction de la gélatine après développement (« shrinkage »), phénomène dont nous parlerons plus loin. On peut aussi ne considérer que les trajectoires sensiblement parallèles à la surface de la plaque pour lesquelles cette correction de contraction n'intervient pas. Connaissant l'énergie d'émission des particules α du corps radioactif introduit (et éventuellement celle des successeurs émetteurs α), on peut déterminer pour un certain nombre d'énergies connues le nombre des particules ayant une trajectoire de longueur donnée.

L'inconvénient de ce procédé résulte du fait qu'au début de la pose la gélatine est encore humide, ce qui modifie son pouvoir d'arrêt et, par suite, augmente les fluctuations de longueur des traces. Par contre, si les atomes radioactifs ne s'agglomèrent pas en grand nombre pour former des centres émetteurs, il n'y a pas à tenir compte du ralentissement des particules α en dehors de l'émulsion.

2. Source extérieure à l'émulsion. — On place une source radioactive émettant des rayons α (et d'épaisseur la plus faible possible, afin que la self-absorption soit la plus faible possible) dans le vide et on s'arrange pour que les particules émises par la source pénètrent obliquement dans la gélatine généralement sous incidence presque rasante. On mesure la longueur des traces après développement et on fait ensuite, comme dans le cas du procédé n° 1, la statistique de ces longueurs.

Ce procédé ne doit être employé que pour des plaques dont la couche sensible s'étend jusqu'à la surface extérieure, certaines plaques comportant, paraît-il, une couche protectrice ne contenant pas de sels d'argent. Dans ce cas, la longueur de la trajectoire dans l'émulsion serait évidemment réduite par suite du ralentissement des particules au passage de la couche protectrice. Mais les plaques Ilford que nous avons employées ne présentent pas cette particularité.

Pour disposer de particules α dont l'énergie soit bien définie, on peut opérer de différentes manières.

A. — La plupart des auteurs utilisent une source constituée par un dépôt mince d'un corps radioactif. On choisit un dépôt d'épaisseur minima, de manière à réduire le plus possible le ralentissement et la dispersion des vitesses dus à la traversée de la source, et on cherche à éviter tout ralentissement parasite (pénétration d'atomes radioactifs dans le support, dépôt d'impuretés sur la couche active, etc.). On choisit un émetteur α qui émet des particules d'énergies bien définies (en évitant les rayonnements dont la structure présente des raies trop rapprochées). En dépit de ces précautions, la courbe de répartition des longueurs des traces est nettement dissymétrique et l'on observe un net excès de traces courtes. Le phénomène est tout à fait analogue à celui que l'on observe dans une chambre de Wilson (36).

B. — On peut aussi utiliser des particules α focalisées par spectrographie magnétique. Le spectrographe joue alors le rôle d'un monochromateur, il envoie dans chaque région de la plaque des particules dont l'énergie est connue. Les particules ayant subi un ralentissement à la sortie de la source sont séparées ainsi des particules n'ayant pas subi de ralentissement notable. On pourrait avec ce procédé obtenir autant de points dans certaines régions de la courbe parcours-énergie qu'on le désire, en ralentissant systématiquement les particules par traversée d'épaisseurs variables d'absorbants (par exemple en utilisant un ralentisseur en forme de coin) devant une source monocinétique. On peut aussi se contenter d'utiliser le dispositif pour mieux utiliser les particules émises par des sources dont l'énergie est connue.

3. Expériences effectuées. — C'est de cette manière que nous avons opéré. Il s'agissait de compléter les résultats que venaient d'obtenir d'autres auteurs (37) sur les plaques Ilford concentrated Half-Tone. Le travail cité permettait, grâce à des résultats obtenus par les deux méthodes (1° et 2° A), de construire la courbe donnant la longueur des traces dans la gélatine en fonction de l'énergie pour un domaine allant de 2 millions d'électrons-volts (Mev) environ à 8,8 Mev. Nous avons cherché à prolonger ces résultats du côté des énergies plus élevées, en utilisant les particules de long parcours émises par le thorium C′, après focalisation au spectrographe. L'énergie des particules dont on observe les traces (si l'on fait abstraction des traces parasites) est déterminée avec une précision qui correspond à la largeur géométrique de la raie. Si la largeur est de 1 mm. au spectrographe de Bellevue, soit pour les rayons les plus grands $\frac{2R}{700}$ environ (R étant le rayon de la trajectoire circulaire), l'incertitude sur l'énergie est inférieure à 20 Kev. Pour préciser, on peut dire que dans un domaine de la plaque correspondant à l'énergie E les traces focalisées observées dans cette région ont certainement, si elles sont

issues de la source, une énergie d'arrivée, à leur entrée dans l'émulsion, comprise entre E — 10 Kev et E + 10 Kev. Cette précision est meilleure naturellement que pour les autres procédés.

Nous exposons ici la méthode utilisée et les résultats de l'étalonnage dont un résumé succinct a déjà été publié (38).

4. Groupes de rayons α utilisés et poses effectuées. — La source utilisée était une source de thorium B + C + C′ déposée grâce au dispositif habituel de collection par champ électrique dans une atmosphère de thoron sur la tranche d'une lame d'or de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. L'intensité des sources utilisées était de l'ordre du millicurie. Nous avons effectué des mesures de longueurs de traces des particules α des deux groupes de long parcours du thorium C′ et également du groupe principal, afin de pouvoir raccorder nos résultats à ceux du travail cité ci-dessus. Les deux groupes de long parcours ont des énergies de $9{,}4877 \pm 0{,}0038$ Mev (LP_1) et $10{,}5379 \pm 0{,}0043$ Mev pour (LP_2) d'après Livingston et Holloway (39), la précision avec laquelle sont donnés ces chiffres semble d'ailleurs un peu illusoire. Les intensités respectives des deux groupes α sont égales à $34 \cdot 10^{-6}$ (LP_1) $189 \cdot 10^{-6}$ (LP_2) si l'intensité du groupe principal est prise comme unité (40). Chang et Coor (41) indiquent comme valeurs de l'énergie et de l'intensité du groupe LP_2 respectivement $10{,}553 \pm 0{,}01$ Mev et $250 \cdot 10^{-6}$. Pour pouvoir obtenir un nombre suffisant de trajectoires, nous avons été amenés à utiliser des sources relativement intenses et à effectuer des poses de 6 à 36 heures. D'autre part, le champ de l'aimant permanent n'était pas tout à fait suffisant avec l'entrefer de 18 mm. utilisé dans le spectrographe pour que les particules α du groupe le plus rapide soient focalisées. Nous avons tourné la difficulté en superposant au champ de l'aimant un champ supplémentaire de l'ordre de 500 gauss (soit environ 4 o/o du champ total). Ce champ était obtenu grâce à un courant de 100 ampères qui passait dans les enroulements destinés à aimanter et à désaimanter l'aimant permanent. En maintenant ce courant constant à 1 o/o près on était assuré que les variations possibles du champ total restaient inférieures à $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ ($0{,}01 \times 0{,}04 = 4 \cdot 10^{-4}$).

5. Détermination de la longueur des traces. — Le porte-plaque du spectrographe de Bellevue étant utilisé sans modification, les particules α ne pénétraient pas dans la gélatine sous incidence rasante ; comme nous l'avons déjà indiqué, l'angle moyen ψ des trajectoires avec le plan superficiel de l'émulsion était défini par $\mathrm{tg}\,\psi = 0{,}4$. Pour mesurer la longueur de chaque trace on déterminait au micromètre oculaire préalablement étalonné la longueur l de la projection de la trace sur le plan de visée, puis en pointant successivement le premier et le dernier grain de la trajectoire, on lisait sur le repère du mouve-

ment lent du microscope la différence h' des cotes de ces deux grains comptées perpendiculairement au plan de visée.

La longueur de la trace telle qu'on l'observe au microscope sur la plaque révélée et fixée est $\sqrt{l^2 + h'^2}$. Mais cette longueur n'est pas égale à la longueur du parcours de la particule α dans la gélatine, avant le développement (contraction de la gélatine). C'est un fait bien connu actuellement que la couche sensible des nouvelles émulsions subit, après développement, une contraction considérable du fait du départ d'un poids considérable d'argent. Les dimensions de la couche dans le plan parallèle à la surface du verre ne sont pas sensiblement modifiées, la gélatine étant collée au verre ; par contre, dans le sens perpendiculaire, l'épaisseur de la gélatine est divisée par un facteur important. Ce phénomène, désigné par les auteurs anglo-saxons du nom de « shrinkage » a été signalé pour la première fois à notre connaissance par C. F. Powell et Occhialini (26). Si l'épaisseur de la gélatine était au moment de l'exposition de e, elle ne sera plus que $e' = \frac{e}{K}$ après développement, fixage et séchage. Il semble logique d'admettre que la contraction de la couche sensible est uniforme, de sorte que si h est la cote d'un grain avant développement, la cote observée sera h' telle que $\frac{h'}{h} = \frac{e'}{e} = K$ (fig. 28). La valeur de K peut être déterminée de différentes manières, soit par des procédés directs (mesure au palpeur de l'épaisseur de la gélatine avant et après développement, par exemple), soit en utilisant des mesures de longueur de traces. Nous avions utilisé un tel procécé : l'angle d'incidence moyen de nos particules étant connu ($\text{tg}\,\psi_0 = 0{,}4$), on déterminait après développement l'angle moyen ψ'_m des traces avec le même plan. Pour cela on déterminait pour chaque trace la valeur $\text{tg}\,\psi' = \frac{h'}{l}$; on effectuait la moyenne arithmétique de ces valeurs, soit $\text{tg}\,\psi'_m$, on en déduisait $K = \frac{\text{tg}\,\psi_0}{\text{tg}\,\psi'_m}$. Nous avions trouvé ainsi pour les plaques Ilford special concentrated half tone 40 μ d'épaisseur K = 2,05 (ce résultat a été contrôlé par mesure directe). Le manuel Ilford donne 1,66 mais un travail très complet de Vigneron (42) sur ce sujet montre que cette valeur est très inférieure à la réalité pour la plupart des émulsions utilisées.

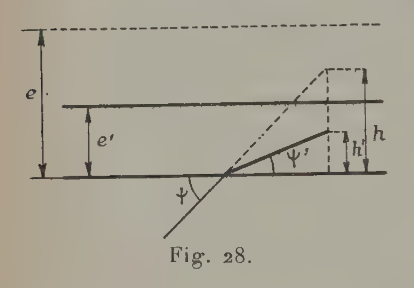


Fig. 28.

Il faut donc tenir compte de ce facteur K. K étant déterminé comme nous l'avons indiqué, on prenait comme longueur de chaque trace la

valeur $L = \sqrt{l^2 + h^2} = \sqrt{l^2 + Kh'^2}$. Une statistique des projections horizontales l d'où on tirerait ψ_m, puis $\overline{L} = \frac{l}{\cos \psi_m}$ donnerait une moins bonne valeur puique l'angle ψ varie légèrement autour de ψ_0 tel que $\mathrm{tg}\, \psi_0 = 0{,}4$.

6. **Statistiques sur les longueurs des traces.** — Il est nécessaire pour bien déterminer la longueur moyenne de la trajectoire d'une particule α d'énergie donnée, de déterminer un grand nombre de longueurs de traces individuelles. Nos statistiques ont porté pour chaque groupe de rayons α sur 500 mesures, sauf pour le groupe LP_1 dont la faible densité ne nous a pas permis d'obtenir plus de 200 traces.

7. **Résultats. Longueurs moyennes.** — La moyenne arithmétique des longueurs (coïncidant d'ailleurs avec la longueur la plus probable puisque la répartition est bien symétrique, comme nous le verrons) donne la longueur moyenne pour chaque groupe.

Les résultats sont les suivants :

	ThC' Groupe principal	ThC' LP_1	ThC' LP_2
Energie (Mev)	8,7759	9,4877	10,5379
Longueur moyenne (microns).	48,1 ± 0,3	53,8 ± 0,7	63,0 ± 0,3
Equivalent en millimètres d'air de 1 μ d'émulsion	1,78	1,8	1,83

8. **Comparaison avec les résultats de Tsien, Chastel, Faraggi, Vigneron.** — Pour le groupe principal du thorium C' notre résultat correspond à un parcours plus long de 4 o/o environ que celui publié par les auteurs cités. Ce résultat était confirmé par d'autres mesures non publiées sur les parcours des particules α du thorium C. La figure 29 reproduit nos résultats comparés à ceux de Tsien et al. Sans doute les caractéristiques varient-elles (et surtout à l'époque où avaient été effectuées ces mesures) d'une série de plaques à une autre. Néanmoins, la différence semble un peu forte. Nous avons émis l'hypothèse suivant laquelle cette divergence pourrait provenir du fait que nos expériences étaient effectuées en posant plusieurs heures dans un vide très poussé, contrairement à celles des auteurs cités. Nous avons constaté que dans ce cas la gélatine est fortement desséchée ; par pesée, on trouve une diminution de poids de gélatine d'environ 2 o/o. Il ne semble pas qu'il y ait contraction dans ce cas (on ne constate pas de changement d'épaisseur au palpeur micrométrique). On peut penser que l'eau laisse en se retirant de microscopiques vacuoles vides, une certaine quantité d'eau, de pouvoir d'arrêt bien déterminé, est ainsi remplacée

par du vide. Si le pouvoir d'arrêt de l'eau était le même que celui de l'émulsion, l'augmentation de parcours serait de 4 o/o, car la densité de l'émulsion étant de 2 environ, 1 g. d'eau occupe le même volume que 2 g. d'émulsion. Comme les pouvoirs d'arrêt sont différents, ce

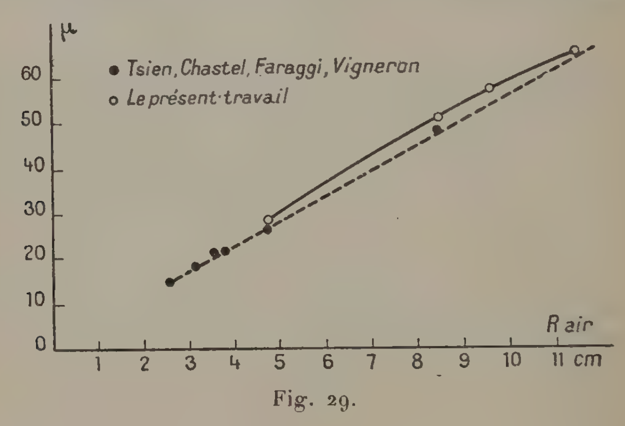


Fig. 29.

ne peut être qu'un ordre de grandeur, mais on peut penser que qualitativement la divergence entre nos résultats serait due à ce phénomène. Cependant nos résultats s'accordent bien avec l'ensemble des

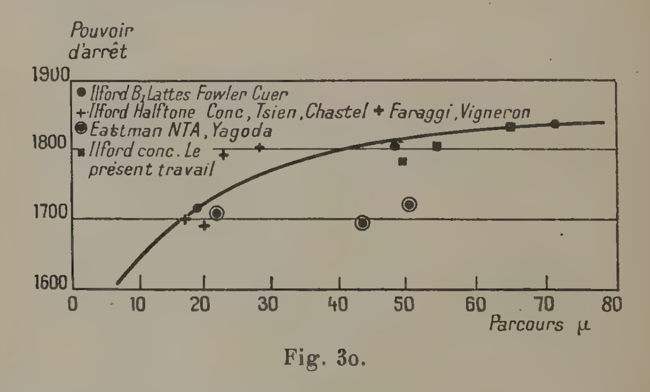


Fig. 30.

résultats publiés (voir la courbe des pouvoirs d'arrêt des émulsions publiée par Yagoda, ouvrage cité, p. 263, reproduite figure 30), aussi la divergence due à la dessiccation de la gélatine ne doit pas être exagérée.

9. Fluctuations sur les longueurs des traces. — Nous reproduisons figures 31 et 32 les courbes donnant la variation du nombre de traces

de longueurs comprises entre $x - \Delta x$ et $x + \Delta x$ ($\Delta x = 0{,}5\ \mu$) en fonction de $x - l$, l étant la longueur la plus probable. Ces courbes

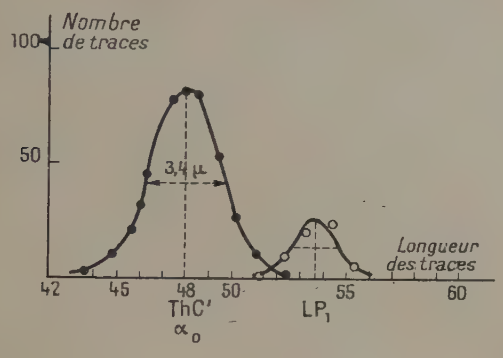


Fig. 31.

tracées respectivement par 342 mesures (ThC'), 500 (ThC' LP_2), 140 (ThC' LP_1) correspondant avec une bonne précision à des fonctions de la forme $y = e^{-\frac{(x-l)^2}{a^2}}$.

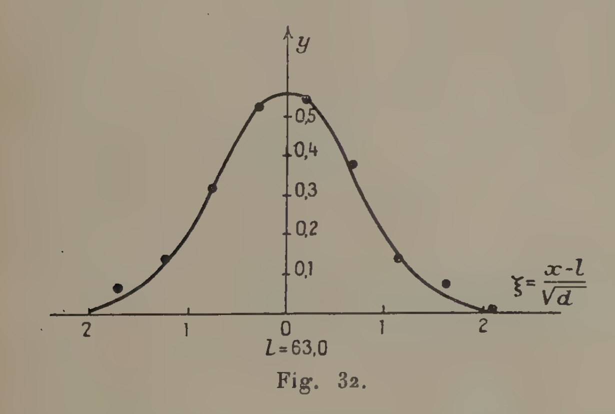


Fig. 32.

Si nous adoptons les notations de Mme Joliot-Curie (36), il s'agit de déterminer l'unité d'écart α définie de telle manière que le nombre de rayons de longueurs comprises entre x et $x + dx$, dx étant infiniment petit, soit :

$$\nu dx = \frac{l}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x-l)^2}{\alpha^2}} dx.$$

La valeur de α se déduit de celle de a en utilisant la courbe de correction donnée dans le travail de Mme Joliot : $\left(\frac{a}{\alpha} = f\left(\frac{x}{a}\right)\right)$. Nous avons trouvé respectivement pour les trois rayonnements utilisés du ThC′ α_0 $LP_1LP_2 = 2{,}04\ \mu$, $2{,}1\ \mu$ (LP_1) et $2{,}10\ \mu$ (LP_2) d'où on déduit les écarts relatifs $\rho = \frac{\alpha}{l} = 4{,}2.10^{-2}$, $3{,}9.10^{-2}$ et $3{,}3.10^{-2}$. La largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss est égale à $1{,}66\alpha$ (1). Ces nombres sont du même ordre que ceux donnés par Tsien, Chastel, Mme Faraggi et Vigneron. Ils sont plus grands que les écarts réduits constatés pour la répartition des parcours dans l'air ($1{,}68.10^{-2}$ pour les α du polonium, d'après le travail de Mme Joliot), valeur déjà notablement supérieure à la valeur théorique donnée par Bohr et Flamm : $1{,}20$ ou $1{,}23.10^{-2}$ (Les théories modernes du ralentissement et du « straggling » ne modifient pas l'ordre de grandeur de ces valeurs).

Le « scattering » dans la gélatine donne des trajectoires présentant des angles ou des courbures surtout en fin de trajectoires. La longueur mesurée est celle de la corde joignant les deux extrémités de la trajectoire. Même si on élimine les traces par trop courbées, on introduit une erreur supplémentaire, dans le sens d'un raccourcissement des traces, mais on augmente aussi les fluctuations sur les longueurs mesurées. Cela est valable pour les mesures au Wilson aussi bien que pour les mesures avec la plaque.

Mme Faraggi a observé (43) que dans ce genre de mesures il convient de tenir compte, en plus du « straggling » dans l'émulsion, d'une incertitude sur la longueur, due au fait que le premier et le dernier grain des trajectoires ont une position définie avec une imprécision de l'ordre du diamètre du grain. Si le diamètre moyen des grains est de $0{,}3\ \mu$, une trajectoire de longueur x donnera une trace dont la longueur est comprise en gros entre $x + 0{,}6$ et $x - 0{,}6$. En première approximation on peut admettre une erreur de $0{,}6\ \mu$ sur x.

L'émulsion est peut-être moins homogène que le gaz d'une chambre de Wilson. Le pouvoir d'arrêt de cette émulsion peut donc varier et être différent pour deux traces différentes, ce qui augmenterait encore les fluctuations de longueur.

10. Mesures des énergies α à partir de la longueur des traces. — La connaissance de la loi de variation du parcours dans l'émulsion en fonction de l'énergie permet, ainsi que celle de l'unité d'écart, de se faire une idée de la différence d'énergie minima nécessaire pour séparer deux groupes de particules α dont les traces sont présentes

(1) La statistique étant plus faible pour LP_1, la détermination de α et ρ est moins précise.

simultanément. Naturellement, ici encore, on ne peut définir un pouvoir séparateur indépendant de l'abondance relative des deux groupes : deux groupes de particules également nombreux sont plus faciles à séparer qu'un groupe très abondant et un groupe 10 fois moins abondant par exemple. Pour deux groupes d'égale abondance on peut admettre qu'ils sont nettement séparés lorsque l'écartement des deux sommets des courbes de Gauss correspondantes est égal à la largeur à mi-hauteur, ce qui donne pour des α d'énergie voisine de celle du thorium C′ environ 8,8 Mev ; on pourrait séparer deux groupes d'intensités comparables dont les longueurs les plus probables différeraient de 3,4 μ, ce qui correspond à une différence d'énergie de l'ordre de 400 Kev, soit 5 o/o. Naturellement on peut séparer des groupes plus voisins en montrant que la courbe de répartition a une forme (ou une largeur) différente de celle de la courbe de Gauss correspondant à un groupe monocinétique, mais la position relative des deux groupes n'est plus alors definie avec précision.

Rappelons que les spectrographes magnétiques donnent à mi-hauteur des largeurs de l'ordre de 10 Kev, soit environ 2 o/oo ; d'autre part, l'utilisation d'une chambre d'ionisation à grille peut donner une largeur de 1 o/o avec la collection électronique (44). Néanmoins, l'utilisation de la plaque photographique est avantageuse dans de nombreux cas et en particulier dans le cas de corps à vie très longue.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DES RAYONNEMENTS α DU POLONIUM ET DU PROTACTINIUM

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LA STRUCTURE FINE DU RAYONNEMENT α

1. Découverte et interprétation générale. — Jusqu'à la découverte de la structure fine il était admis généralement que chaque corps radioactif émetteur α donnait naissance à des particules monocinétiques, contrairement à ce qui se passe pour les rayons β. Au point de vue expérimental, seuls les rayons α de long parcours des corps C′ avaient été mis en évidence et restaient inexpliqués. Sur le plan théorique il ne semble pas que l'attention ait été attirée vers le problème posé par l'origine du rayonnement γ lié à l'émission α.

C'est en 1929 que M. S. Rosenblum a pu appliquer à l'étude des rayons alpha la focalisation semi-circulaire grâce aux champs magnétiques élevés et étendus réalisés dans le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences construit par MM. A. Cotton et Mabboux. En effectuant des poses avec des sources de thorium B + C + C' il mit en évidence d'une manière indiscutable l'existence de structure fine (45) (46)

Cette structure fine reçut très rapidement une interprétation satisfaisante. En effet, et cette constatation est particulièrement frappante pour le thorium C, les différences entre les énergies de désintégration correspondant aux différents groupes de particules α (énergie des particules augmentée de l'énergie de recul du noyau formé) sont égales aux énergies des rayonnements γ accompagnant la désintégration α. Ces faits expérimentaux vérifiés avec une très bonne précision s'interprètent aisément si l'on admet que le noyau formé présente un certain nombre d'états excités. Chacun de ces niveaux d'excitation se forme par émission d'une particule α d'un des groupes de structure fine et le noyau retombe à l'état fondamental en émettant un ou plusieurs photons γ. Plus précisément soit un noyau ${}^{A}_{Z}M$ émetteur α, il se forme par désintégration le noyau ${}^{A-4}_{Z-2}M$. Ce noyau peut être dans l'état fondamental avec une libération d'énergie Q correspondant à la différence des énergies de liaison des noyaux ${}^{A}_{Z}M$ et ${}^{A-4}_{Z-2}M$. On peut écrire :

$$ {}^{A}_{Z}M \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}M + {}^{4}_{2}He + Q $$

l'énergie de désintégration Q est répartie entre la particule α émise et le noyau ${}^{A-4}_{Z-2}M$ qui recule. L'énergie de la particule α est E, l'énergie de recul est $W = \frac{4}{A-4} E$. On peut écrire : $E = \frac{A-4}{A} Q$, $W = \frac{4}{A} Q$ (comme on le voit facilement en écrivant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvements au cours de la désintégration α). Cette énergie de recul est naturellement petite par rapport à l'énergie de la particule α pour les corps radioactifs naturels : puisque $\frac{4}{A-4} \# \frac{4}{200} = \frac{2}{100}$ W sera de l'ordre de 2 o/o de E.

Mais l'énergie Q n'apparaît pas toujours sous forme d'énergie cinétique. Il peut arriver que le noyau formé ${}^{A-4}_{Z-2}M$ conserve sous forme d'énergie d'excitation une partie de l'énergie Q :

$$ {}^{A}_{Z}M = {}^{A-4}_{Z-2}M^* + {}^{4}_{2}He + Q_1 \qquad Q_1 < Q $$

l'énergie de la particule est alors :

$$ E_1 = \frac{A-4}{A} Q_1 < E $$

et l'énergie d'excitation $Q - Q_1$ du noyau ${}^{A-4}_{Z-2}M^*$ apparaît sous forme d'un ou plusieurs photons ou électrons de conversion qui sont émis presque immédiatement lorsque le noyau formé revient à l'état fondamental. Supposons que le noyau retombe directement de l'état excité à l'état fondamental, l'énergie du quantum émis est $Q - Q_1$ et la différence des énergies entre les deux groupes de particules α est :

$$E - E_1 = \left(1 - \frac{4}{A}\right)(Q - Q_1).$$

Il existe ainsi une correspondance quantitative entre les énergies des composantes du rayonnement α et celles du rayonnement γ. Si le noyau formé comporte plusieurs états excités, on observera plusieurs composantes du rayonnement α $E_1E_2\ldots$ et plusieurs groupes $Q - Q_1$, $Q - Q_2$, $Q_1 - Q_2$, $Q_1 - Q_3\ldots$ avec toujours la correspondance entre les énergies.

2. Relations entre les intensités des rayonnements α, γ et e^-. — On devrait pouvoir mettre également en évidence des relations entre les intensités relatives des groupes α et les intensités des rayonnements γ et électrons de conversion. Considérons d'abord le cas d'un seul niveau excité du noyau formé ; supposons que le noyau émette par seconde n particules α d'énergie E conduisant à l'état fondamental et n_1 particules d'énergie $E_1 < E$. Lorsqu'une particule α d'énergie E_1 est émise, le noyau formé dans l'état excité retombe à l'état fondamental avec émission soit d'un photon, soit d'un électron de conversion d'une des couches K, LI, LII, soient $n_{1\gamma}$, n_{1K}, n_{1LI}, ..., les nombres de photons et d'électrons de conversion émis par seconde. On doit avoir :

$$n_{1\alpha} = n_1 + n_{1K} + n_{1LI} + \ldots$$

Dans ce cas, si on pouvait déterminer tous les nombres $n_{1\gamma}n_{1K}n_{1L} + \ldots$, on pourrait vérifier la relation précédente.

Supposons maintenant que le noyau formé puisse exister sous deux états excités que l'on peut atteindre par l'émission de particules α d'énergie E_1E_2 hors du noyau primitif. Si le noyau retombait directement de chacun de ces niveaux excités au niveau fondamental, on pourrait écrire encore :

$$n_{1\alpha} = n_{1\gamma} + n_{1K} + n_{1LI}$$
$$n_{2\alpha} = n_{2\gamma} + n_{2K} + n_{2LI}$$

on pourrait vérifier :

$$\frac{n_{1\alpha}}{n_{2\alpha}} = \frac{n_{1\gamma} + n_{1K} + \ldots}{n_{2\gamma} + n_{2K} + \ldots}.$$

Mais le noyau peut retomber de l'état le plus excité à l'état fondamental en passant par l'état le moins excité. Supposons $E_2 > E_1$, après émission des $n_{1\alpha}$ particules α d'énergie E_1, il y a toujours émission de $n_{1\gamma} n_{1K} n_{1LI} n_{1LII}$ (photons et électrons de conversion correspondent à l'énergie $Q - Q_1$).

Après émission des $n_{2\alpha}$ particules α d'énergie E_2 il peut y avoir :

1° Emission de $n_{2\gamma} n_{2K} n_{2LI} \ldots$

2° D'abord : *a*) émission de $n_{12\gamma} n_{12K} n_{12LI}$ correspondant à l'énergie $Q_1 - Q_2$;

b) émission de $n'_{1\gamma} n'_{1K} n'_{1LI}$

(photons et électrons de conversion correspondant à l'énergie $Q - Q_1$).

On a les relations :

(1) $$n_{1\alpha} = n_{1\gamma} + n_{1K} + n_{1LI} + \ldots$$

(2) $$n_{2\alpha} = n_{2\gamma} + n_{2K} + n_{2LI} + n_{12\gamma} + n_{12K} + n_{12LI} + \ldots$$

(3) $$n_{12\gamma} + n_{12K} + n_{12LI} + \ldots = n'_{1\gamma} + n'_{1K} + n'_{1LI} + \ldots$$

ce qu'on peut observer théoriquement c'est $n_{1\alpha}$, $n_{2\alpha}$; $n_{1\gamma} + n'_{1\gamma}$, $n_{1K} + n'_{1K}$, $n_{1LI} + n'_{1LI}$, ... ; $n_{2\gamma}$, n_{2K}, n_{2LI}, ... ; $n_{12\gamma}$, n_{12K}, n_{12LI}, n_{12LII}, ...

La relation (2) peut se vérifier directement ; d'autre part, en utilisant la relation (3) on peut déduire :

$$n_{1\gamma} + n_{1K} + n_{1LI} + \ldots = n_{1\gamma} + n'_{1\gamma} + n_{1K} + n'_{1K} + \ldots - n_{12\gamma} - n_{12K}$$

et on peut vérifier la relation (1).

Dans le cas de plus de deux niveaux la vérification devient plus compliquée mais est théoriquement possible. On obtient p relations en écrivant que pour chacun des p niveaux possibles, la probabilité de formation de ce niveau par émission α est égale à la somme des probabilités de désexcitation de ce niveau vers les niveaux inférieurs, diminuée de la somme des probabilités de formation du niveau par désexcitation des niveaux supérieurs. Mais le nombre de variables est trop grand pour qu'on puisse envisager, sauf pour certains cas particulièrement bien étudiés, une vérification sérieuse.

Remarquons que l'observation des coïncidences $\alpha\gamma$ permettrait d'obtenir des relations supplémentaires et de résoudre plus complètement le problème.

La grande difficulté réside en général dans la détermination précise des probabilités de désexcitation n_{qr} qui correspondent aux rayonnements γ et aux électrons de conversion qui se confondent entre eux et avec les rayons X et les électrons Auger, etc... Les mesures sur les photons sont toujours délicates, les mesures sur les électrons de conversion seuls ne donnent les valeurs des n_{qr} que lorsqu'on connaît les valeurs des coefficients de conversion interne et ces

valeurs ne sont pas déterminées avec précision par la théorie, sauf dans certains cas particuliers.

3. **Théorie de Gamow.** — Gamow (47) (48) d'une part, Condon et Gurney (49) (50) d'autre part donnèrent indépendamment en 1928 l'interprétation quantique de la radioactivité α. Cette théorie fondée sur le passage de la particule α au travers de la barrière de potentiel du noyau formé justifie théoriquement la relation entre la période d'un émetteur α (ou la constante radioactive) et l'énergie des particules émises (Geiger Nuttal).

Gamow remarqua qu'on devait tenir compte dans les calculs, lorsque le nombre quantique azimutal de la particule est différent de zéro, de l'énergie potentielle correspondant à la force centrifuge. Cette énergie est généralement faible pour les corps radioactifs ; par rapport à l'énergie coulombienne le rapport de ces énergies est (51) :

$$\sigma = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{j(j+1)}{r_0^2} : \frac{2(Z-2)e^2}{r_0} \# 0{,}002\,j(j+1).$$

$\hbar = h/2\pi$, h constante de Planck,
Z, numéro atomique de l'émetteur α,
r_0, rayon du noyau formé,
m, masse de la particule α,
e, charge de l'électron,
j est le moment orbital ou spin de la particule émise, j correspond donc à la différence des spins entre le noyau initial et le noyau formé. La formule liant la constante radioactive à l'énergie est dans ces conditions :

$$\log_{10}\lambda = \log_{10}\frac{8\pi\hbar}{mr_0^2} - \frac{4\pi e^2}{\hbar l}10^9\frac{Z-2}{v_{eff}} + \frac{8e\sqrt{m}}{\hbar l}\sqrt{(Z-2)}\sqrt{r_0}\left\{1-\frac{\sigma}{2}\right\}$$

v_{eff} vitesse de la particule α par rapport au noyau, $l = 2{,}303 = \log_e 10$.

Numériquement pour des valeurs moyennes de σ l'ordre de grandeur des différents termes est indiqué par la formule [1] :

$$\log_{10}\lambda = 21{,}6693 - 1{,}191.10^9 \times \frac{Z-2}{v_{eff}} + 4{,}084.10^6\sqrt{Z-2}\sqrt{r_0}(1-0{,}001).$$

[1] Les formules données par différents auteurs diffèrent par les constantes numériques, il en résulte des différences appréciables sur les valeurs absolues de r_{eff}, mais non sur la manière dont r_{eff} varie d'un noyau à un autre.

En utilisant les valeurs expérimentales des constantes radioactives et des énergies de désintégration, on peut calculer la quantité :

$$r_{eff} = r_0 \left\{ 1 - \frac{\sigma}{2} \right\} = r_0 \left\{ 1 - aj(j+1) \right\} = r_0 - ar_0 j(j+1)$$

avec :

$$r_{eff} = r_0 - bj(j+1)$$

$$b = \frac{h^2}{4me^2} \frac{1}{Z-2}$$

b varie de $2{,}28 \cdot 10^{-12}$ pour $Z = 80$ à $1{,}98 \cdot 10^{-12}$ pour $Z = 92$, donc de plus de 15 o/o. Pour appliquer la formule, il convient d'en tenir compte et de ne pas se contenter de la formule approchée.

La vérification expérimentale est effectuée en portant pour chaque noyau r_{eff} en fonction de A. Les points se groupent de manière satisfaisante.

Pour les corps qui possèdent une structure fine, il faut considérer la constante de désintégration partielle relative à chaque groupe de particules α pour vérifier la formule. Si le changement de spin du noyau est nul, ce qui arrive en particulier pour les noyaux à nombre pair de protons et de neutrons (par exemple $^{226}_{88}Ra$), le changement de spin n'intervient pas et la formule se vérifie avec une bonne précision.

Dans le cas où le changement de spin n'est pas nul pour le niveau fondamental, on calcule les valeurs de r_{eff} pour les différentes composantes de structure fine. On prend arbitrairement $j = 0$ pour la valeur la plus grande $r_{eff} = r_0$ et on cherche à déterminer j pour les autres valeurs de r_{eff}. On obtient généralement un bon groupement de ces valeurs de r_{eff} autour de quelques valeurs et une valeur maxima de j compatible avec l'ordre de grandeur des spins des noyaux.

CHAPITRE II

RECHERCHES SUR LE RAYONNEMENT α DU POLONIUM

$$^{210}_{84}P_0 \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$$

1. Résultats antérieurs à 1945. — Jusqu'à ces dernières années on avait toujours pensé que le rayonnement α du polonium était constitué par un seul groupe monocinétique. Ce rayonnement α du polonium a été étudié par de très nombreux auteurs et c'est généralement à des sources de polonium que l'on fait appel pour étalonner les appareils destinés à mesurer soit l'énergie, soit le parcours des particules α.

L'énergie des particules α du polonium a été déterminée avec précision. La valeur généralement adoptée est celle de Rosenblum et Dupouy (52), 5 298,4 Kev $\pm$ 2,1 Kev. La publication de Rosenblum et Dupouy ne comportait pas cette valeur (ils donnaient 5 297 Kev) à cause de la valeur admise alors pour la constante $\frac{e}{m}$ qui intervient lorsqu'on veut passer de $H\rho$ à l'énergie. La valeur 5 298 Kev est donnée par Livingston et Holloway (39) à partir des résultats de Rosenblum et Dupouy en tenant compte d'une valeur plus récente de $\frac{e}{m}$. Depuis le mémoire de Livingston et Holloway la valeur admise pour le rapport $\frac{e}{m}$ n'a pas été sensiblement modifiée, de sorte que l'on admet toujours la valeur de 5 298 Kev pour l'énergie des particules α du polonium.

Les spectres obtenus par spectrographie magnétique du polonium mettent en évidence la raie correspondant à ce groupe, mais on constate très souvent une « queue » particulièrement importante et prolongée. La présence de ces particules α plus lentes que celles du groupe principal pouvait suggérer l'existence d'une structure fine.

D'autre part, l'étude du rayonnement γ émis par le polonium avait été effectuée par Bothe qui signale (53) l'existence de rayonnements de 0,202, (0,355), (0,433), 0,798 et 1,068 Mev, l'existence des rayonnements dont l'énergie est indiquée entre parenthèses étant donnée comme moins certaine. L'existence de rayons γ implique la présence de niveaux excités pour le noyau $^{206}_{82}Pb$ formé par désintégration α du polonium et par suite, comme nous l'avons vu, la présence d'une structure fine du rayonnement α. Mais les intensités des rayonnements γ signalés par Bothe sont très faibles : de l'ordre de 0,7 quantum émis pour 10^5 désintégrations α. Ce résultat semble indiquer que la structure fine comporterait des groupes α dont l'intensité serait inférieure au cent millième de l'intensité du groupe principal. Ces composantes seraient extrêmement difficiles à mettre en évidence, par suite de l'existence d'une queue du groupe principal, généralement de l'ordre du dix millième du sommet de la raie principale.

2. Expériences de Chang. — Malgré ces difficultés, Chang chercha (avec le spectrographe α de Princeton dont nous avons parlé dans la première partie) à mettre en évidence une structure fine du rayonnement α du polonium. Les résultats de ses recherches ont été publiés en 1946 (11). Chang annonçait qu'il avait trouvé douze groupes α de court parcours dont les énergies s'étendent de 5,113 Mev à 3,685 Mev et dont les intensités sont comprises entre 126.10^{-6} et 18.10^{-6}. Les courbes publiées par Chang montrent, en effet, des discontinuités prononcées dans la queue de la raie principale du polonium, la hau-

teur de cette queue étant de l'ordre d'un dix millième de la hauteur du maximum de la courbe correspondant à la raie principale α_0 à 400 Kev de la raie principale et diminuant jusqu'à environ 10^{-5} de l'intensité de α_0 dans la région des groupes de court parcours les plus lents.

3. **Difficultés d'interprétation des résultats de Chang et expériences sur les** γ. — Chang signale lui-même les difficultés d'interprétation de ses résultats. Tout d'abord les raies γ signalées par Bothe sont moins nombreuses que celles qui résulteraient des niveaux excités du noyau $^{206}_{82}Pb$ correspondant aux groupes de court parcours. Les intensités ne concordent pas.

Enfin, nous avons vu que les intensités des composantes de structure fine sont liées, d'après la théorie de Gamow, aux changements du moment cinétique du spin nucléaire entre le noyau formé dans l'état fondamental et les noyaux excités correspondant à ces différentes composantes.

En appliquant aux résultats de Chang la formule de Gamow on serait amené à introduire pour les variations de spin du noyau des nombres allant jusqu'à 15 pour certaines composantes, ce qui est tout à fait extraordinaire.

Chang qui signalait ces difficultés suggérait différentes explications possibles et faisait appel à des hypothèses mises en avant par les théoriciens, mais sans aboutir à des conclusions déterminantes.

Feather (54) dans un travail théorique insistait sur les difficultés d'interprétation du travail de Chang et critiquait ses hypothèses théoriques.

A la suite de ces résultats, divers chercheurs reprirent l'étude du rayonnement γ du polonium. De Benedetti et Kerner (55) étudièrent l'absorption dans le plomb jusqu'à 5 cm. 1/2 d'épaisseur. Puis Siegbahn et Slätis (56) reprirent les mesures et ne trouvèrent qu'une radiation d'environ 0,8 Mev ; ils mesurèrent l'énergie au spectrographe magnétique et la trouvèrent égale à 0,77 Mev. Puis Feather, Zajac et Broda (58) effectuèrent des recherches surtout dans le domaine des rayonnements plus mous. L'intensité de la radiation de 0,77 Mev déterminée par eux est de $(0 \pm 0,4) 10^{-5}$ quantum par désintégration α. Une autre radiation de 84 ± 4 Kev, d'intensité comparable a été mise en évidence. Il est difficile d'admettre que le rayonnement de 84 Kev soit émis par un état excité de 84 Kev du noyau ^{206}Pb, la formule de Gamow donnerait dans ce cas une intensité beaucoup plus grande pour le rayonnement α correspondant. C'est pourquoi Feather, Zajac et Broda admettent que ce rayonnement γ correspond au passage d'un état excité de 854 Kev à l'état excité de 770 Kev, les deux quanta étant émis en cascade.

4. Expériences effectuées à Bellevue. — Dès la publication des résultats de Chang, M. S. Rosenblum avait des doutes sérieux sur l'existence même des groupes α et en 1947, j'ai repris les expériences de Chang. Il est toujours difficile d'obtenir un spectre α avec une queue inférieure à 10^{-4}. Mais pour le polonium, les difficultés expérimentales sont encore plus grandes, par suite de l'existence de deux phénomènes parasites. Le premier phénomène est la pénétration des atomes de polonium entre les atomes ou les ions du support sur lequel la source est déposée, introduisant ainsi un ralentissement parasite considérable pour une fraction notable des atomes radioactifs. Le deuxième phénomène consiste dans une sorte d'évaporation des atomes de polonium qui, surtout dans une atmosphère à pression très réduite, vont se déposer dans tout le volume qui leur est offert sur les solides. Ce deuxième phénomène est très sensible dans un spectrographe magnétique, les parois du spectrographe se couvrent d'un dépôt de polonium et les plaques photographiques portent des traces provenant de ces sources parasites et orientées dans tous les sens, qui rendent le comptage beaucoup plus difficile. Cette pollution est beaucoup plus gênante dans un spectrographe du type de celui de Bellevue, où l'entrefer n'est que de 20 mm., que dans le spectrographe de Chang (entrefer supérieur à 50 mm.).

Pour éviter la pénétration des atomes radioactifs dans le support, nous avons préparé des sources de polonium déposées sur un support de verre, la pénétration dans le verre semblant beaucoup plus faible que dans les métaux. Le polonium était déplacé par vaporisation et entraînement par un courant gazeux, suivant la méthode de Rona et Schmidt (59). Le polonium était déposé sur un petit rectangle de verre mince (découpé dans un couvre-objet de microscope), collé par une couche mince de picéine à un bloc de cuivre refroidi par de la neige carbonique. Le gaz entraîneur était du gaz carbonique, suivant une technique utilisée par Frédéric Joliot et I. Curie (60).

Pour réduire au minimum les projections d'atomes radioactifs de polonium, la source était enfermée pour l'utilisation dans une petite boîte métallique fermée par une fenêtre de mica très mince (feuilles de mica obtenues par clivage et dont l'épaisseur était déterminée par des procédés optiques en même temps que par le ralentissement des α qu'elle causait). L'atmosphère résiduelle de la boîte était évacuée par un petit canal, coudé plusieurs fois, situé derrière la source. Malgré ces précautions et malgré l'intensité relativement modérée de nos sources (200 à 600 unités électrostatiques), nous avons toujours constaté une pollution du spectrographe après nos poses de polonium.

Cela semble indiquer que le polonium subit sous vide une véritable vaporisation et pas seulement des projections en ligne droite.

Nous n'avons pas réussi à obtenir un fond suffisamment faible

pour pouvoir conclure avec certitude à la non-existence des groupes α signalés par Chang et nous n'avons pas poursuivi ce travail, pour nous consacrer à l'étude du rayonnement du protactinium.

5. **Expériences de Wadey. Interprétation.** — Depuis lors, Wadey (13) a publié un mémoire dans lequel il affirme que les résultats de Chang ne doivent pas être d'origine nucléaire, mais être liés à la diffusion dans le support. L'intervalle entre deux couches cristallines consécutives serait de l'ordre de grandeur voulu pour donner des différences d'énergie d'environ 0,1 Mev entre les particules provenant de deux couches consécutives (ce qui correspondrait à l'espacement moyen de 0,1 Mev trouvé par Chang). Chang, annonçant les résultats de Wadey dans une publication un peu antérieure (61), admet cette interprétation. Haïssinsky, Faraggi, Coche et P. Avignon (62) ont étudié des dépôts de polonium obtenus par électrolyse de solutions très diluées de polonium dans l'acide nitrique, les concentrations variant de 10^{-9} N à 10^{-14} N. Les résultats anormaux des mesures de potentiels électrochimiques ont amené ces auteurs à étudier la répartition du polonium dans ces dépôts par la mesure des longueurs des traces α dans l'émulsion photographique. Les résultats indiquent d'une part un raccourcissement considérable des longueurs des traces (raccourcissement d'autant plus marqué que le dépôt est moins riche en polonium), d'autre part la présence de nombreuses « étoiles » dont les centres sont à l'intérieur du support d'or et d'argent, et non à sa surface. Il y a donc pénétration des atomes de polonium dans le support métallique. Seule une fraction très réduite de la surface laisse pénétrer les atomes, le phénomène se passant vraisemblablement au voisinage des « centres actifs », points particuliers du réseau qui déterminent les phénomènes du dépôt en abaissant localement le potentiel. Les auteurs pensent que ces particularités microcristallines du support interviennent au moment du dépôt et expliquent les résultats de Chang au lieu d'admettre comme Wadey une diffusion des atomes après dépôt (Les résultats de Rona et Schmidt sur la vitesse de diffusion ne permettent pas selon eux une pénétration suffisante pour expliquer les discontinuités observées par Chang).

L'épaisseur des dépôts de Chang était évidemment beaucoup plus grande que celle des dépôts d'Haïssinsky (environ 10^{-7} g./cm² au lieu de 10^{-14}), ce qui expliquerait l'intensité des « raies » de Chang. Néanmoins, mes résultats sur des dépôts obtenus sur verre par vaporisation semblent indiquer des discontinuités qui ne peuvent évidemment provenir d'une structure cristalline.

La figure 33 reproduit les résultats que nous avions obtenus, comparés à ceux de Wadey et de Chang. Le fond est nettement plus élevé pour notre courbe. Si les groupes de Chang existaient, la hauteur de ces groupes au-dessus du fond ne serait que du tiers environ

de la hauteur moyenne de ce fond, ce qui rend toute conclusion très douteuse. Néanmoins, les irrégularités constatées sur nos courbes ne semblent pas se reproduire avec une constance suffisante ni en intensité, ni en position pour être dues à une structure fine du polonium.

Il résulte des travaux effectués sur le polonium qu'il serait intéres-

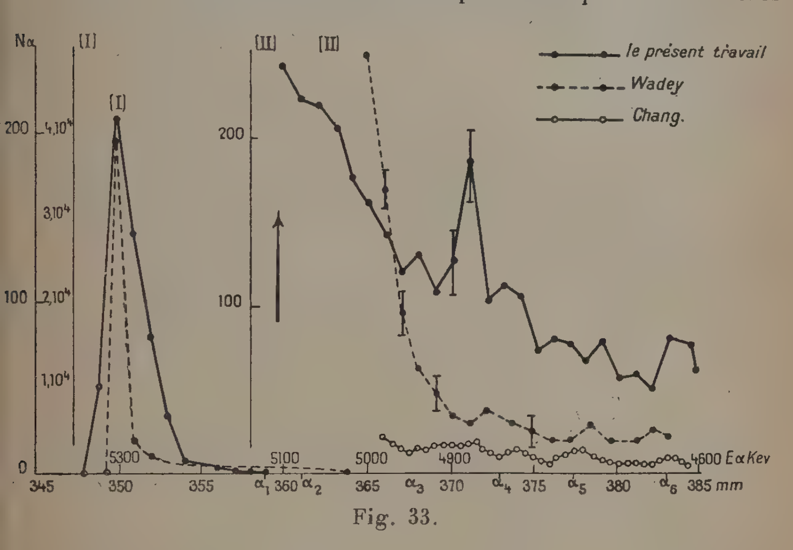


Fig. 33.

sant de reprendre d'une manière systématique, avec un spectrographe magnétique, d'une part l'étude des phénomènes atomiques qui donnent naissance aux pseudo-raies trouvées par Chang, d'autre part, lorsque la technique permettra d'obtenir un fond nettement inférieur à 10^{-5} dans la région de 4,5 Mev, la recherche des composantes α correspondant aux γ signalés par Bothe, Feather et Siegbahn.

CHAPITRE III

RECHERCHES SUR LE PROTACTINIUM

$$^{231}_{91}\mathrm{Pa} \rightarrow {}^{227}_{89}\mathrm{Ac} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Le rayonnement α du protactinium a d'abord été étudié en 1918 par Hahn et Meitner (63) qui ont pour la première fois mesuré le parcours des rayons. Geiger (64) a effectué des mesures plus précises en 1922 : il donnait la valeur de 3,67 cm. pour le parcours extrapolé dans l'air à 15° sous 760 mm. de mercure. D'après Livingston et

Holloway (39) l'énergie d'émission correspondante serait de 5,063 Mev.

1. Etude du rayonnement γ du protactinium par L. Meitner. — Hahn et Von Grosse (65) signalèrent la présence d'un rayonnement γ converti accompagnant la désintégration α. Ce rayonnement γ, ou plutôt les électrons de conversion, ont été étudiés dès 1928 par L. Meitner (66) par spectrographie magnétique. Dans ce travail, l'auteur indique la présence de 12 groupes d'électrons entre $H\rho = 956$ et $H\rho = 2\ 173$. Les valeurs des $H\rho$, les énergies déduites de ces valeurs, avec les nombres adoptés à cette époque pour les constantes et les intensités relatives estimées d'après le noircissement en unités arbitraires, sont reproduites dans le tableau ci-après :

N° du groupe	Hρ (gauss-cm.)	Energie (kiloélectrons volts)	Intensités
1	956	75,3	60
2	980	78,8	40
3	1 055	90,5	40
4	1 077	93,9	30
5	1 595	189,6	100
6	1 736	219,4	70
7	1 855	245	30
8	1 909	257,3	30
9	1 985	274,6	60
10	2 039	286,9	30
11	2 103	301,6	40
12	2 176	318,2	20

L. Meitner développe dans ce mémoire des idées fort intéressantes sur l'importance que présente l'étude des rayonnements γ qui accompagnent les désintégrations α. A côté de considérations sur l'intérêt particulier que présente l'étude des noyaux émetteurs α dont la désintégration est accompagnée de rayonnement γ, elle remarque que la complexité des spectres γ paraît plus grande pour les corps de la famille de l'actinium ($A = 4n + 3$) que pour les corps de la famille du radium et du thorium. Elle rattache cette remarque à des considérations de Rutherford sur des particularités du rayonnement α des noyaux de la famille de l'actinium et dit : « Il n'est pas invraisemblable qu'il existe une liaison entre cette particularité de la désintégration α et l'énergie des γ suivant la désintégration ». On sait que la découverte et l'interprétation de la structure fine ont confirmé d'une manière indiscutable cette manière de voir. La complexité plus grande de la structure fine et du rayonnement γ pour la famille de l'actinium s'interprète bien, puisque, le numéro atomique Z et le

nombre de masse A ne pouvant être pairs tous les deux pour les noyaux de la famille de l'actinium, les spins différents de zéro seront plus fréquents (Ce raisonnement est valable également pour les noyaux de la série radioactive artificielle, $A = 4n + 1$, mais les propriétés des rayonnements α et γ de ces corps ne sont pas encore publiées d'une manière complète). Enfin, L. Meitner admettait que l'énergie maxima des γ émis par un émetteur α est d'autant plus grande que la période de l'émetteur est plus courte, donc la constante radioactive λ plus grande. L'existence de la structure fine, en introduisant des constantes de désintégration pour chaque niveau du noyau formé diminue l'intérêt de ces considérations sur la constante de désintégration globale.

Quoi qu'il en soit, les résultats de Meitner indiquaient la présence de niveaux excités pour le noyau $^{227}_{89}Ac$ formé par désintégration α du noyau $^{231}_{91}Pa$. Rutherford (67) dans son ouvrage de radioactivité, explique 9 des 12 groupes d'électrons de L. Meitner par la conversion de 3 quanta suivant les valeurs indiquées par le tableau ci-après (les valeurs des potentiels d'extraction des électrons KL_IM étant celles admises à cette époque) :

N°	Intensité	Origine	Energie en Kev (électron + énergie d'extraction)	Energie du quantum (Kev)
1	60	L_I	75,3 + 19,8 =	95,1
2	40	L_{III}	78,8 + 15,8 =	94,6
3	40	M_I	90,5 + 5,0 =	95,5
5	100	K	189,6 + 106,4 =	296,0
9	60	L_I	274,6 + 19,8 =	294,4
10	30	M_I	286,9 + 5,0 =	291,9
6	70	K	219,4 + 106,4 =	325,8
11	40	L_I	301,6 + 19,8 =	321,4
12	20	M_I	318,2 + 5,0 =	323,2

Il semblait donc établi que le spectre γ de $^{227}_{89}Ac$ comportait les trois composantes :

94,9, 294 et 323 Kev

(avec des énergies légèrement differentes si on tient compte des valeurs actuelles des constantes).

L'existence de ce rayonnement γ devait donc nécessairement, après la découverte de la structure fine α en 1929, faire supposer que le protactinium présentait une telle structure fine. Les considérations

théoriques de Gamow devaient renforcer cette idée (voir les généralités sur la structure fine). Dans une note publiée en 1933, dans laquelle les valeurs de r_{eff} sont reportées en fonction de A pour les émetteurs α et, en particulier, pour les émetteurs α présentant une structure fine, Gamow et Rosemblum (68) annonçaient comme très probable l'existence d'une forte structure fine pour Pa. En effet, dans la représentation de Gamow (A, r_{eff}) le point de coordonnées A = 231 et r_{eff} (calculé avec la constante globale de désintégration correspondant à une période de 32 000 ans) tombait nettement en dehors du domaine des autres points.

2. Recherches sur les rayons α. — Mais la longue vie du protactinium rend très délicate l'étude du rayonnement α de ce corps. En effet, une source d'intensité notable comporte nécessairement une épaisseur de matière assez grande. Cela implique, comme nous l'avons vu dans la première partie, une distribution de vitesses à la sortie de la source telle que les groupes de vitesses initialement différentes, se confondent après ralentissement. C'est pour cette raison que l'étude du rayonnement α du protactinium n'avait pas encore été abordée jusqu'à ces dernières années.

En 1940, Roy Ringo (69) construisit un spectrographe magnétique comportant un champ agissant sur un secteur d'angle au sommet 60° (suivant la méthode utilisée surtout en spectrographie de masse après les calculs de Herzog). Il a cherché une structure fine possible du protactinium mais l'angle solide utilisé était très faible et le pouvoir de résolution réel était encore trop réduit par l'épaisseur de la source [1] pour qu'il puisse nettement distinguer la structure fine. En tous cas, il n'a rien observé et a pu seulement donner une nouvelle valeur de l'énergie du rayonnement α : 5,053 Mev.

En 1946, Bachelet et Bouissières (70), utilisant au laboratoire Curie l'appareil de Consigny (71) pour la détermination des courbes de Bragg, ont mesure le parcours des rayons α du protactinium. Ils utilisaient une source de grande surface pour avoir un courant d'ionisation appréciable malgré la faible épaisseur de la source. Avec 75 U. E. S. ils admettaient que l'épaisseur de la couche active (mélange de divers oxydes et de Pa_2O_5) représentait une absorption équivalente à celle d'environ 0,5 mm. d'air. Ils trouvaient une valeur de $3,52 \pm 0,02$ cm. pour le parcours extrapolé, valeur nettement inférieure à celles de Geiger et Roy Ringo. D'autre part, ils signalaient la probabilité d'existence d'une structure fine du rayonnement α, la courbe d'ionisation obtenue étant d'une forme différente de la courbe de Bragg correspondant au polonium.

[1] Source émettant 1 200 α par seconde et composée de quelques pour cent de Pa_2O_5 mélangé à des oxydes de zirconium et de hafnium.

Egalement en 1946, Tsien San Tsiang, Bachelet et Bouissières (72) reprenaient les mesures de parcours des rayons α du protactinium à l'aide d'une chambre d'ionisation différentielle associée à un amplificateur proportionnel. Ils utilisaient des sources obtenues par dépôt électrolytique du protactinium en couche mince sur des feuilles de nickel. Deux sources utilisées successivement donnaient des activités superficielles de 0,8 et 4 U. E. S. environ par centimètre carré. La courbe obtenue représentant les variations du nombre de rayons α de parcours donné observés par minute, en fonction de ce parcours, présente une « bosse » accentuée du côté des rayons courts. Cette « bosse » semble indiquer la superposition à un groupe principal de rayons α, d'un groupe plus lent d'énergie inférieure d'environ 300 Kev à celle du premier groupe et dont l'intensité serait 15 à 20 o/o de celle du groupe principal. Les auteurs indiquaient une décomposition de ce groupe secondaire en deux sous-groupes distants de 30 Kev, mais cette décomposition, suggérée par l'existence des deux rayonnements γ de Meitner (294 et 323 Kev), est assez arbitraire, la décomposition pouvant s'effectuer de plusieurs manières également satisfaisantes si on s'en tient à la connaissance du rayonnement α.

3. Etude du spectre α du protactinium avec le spectrographe de Bellevue. — Les possibilités du spectrographe magnétique installé dans l'entrefer du Grand Aimant Permanent permettant, grâce aux poses prolongées et à l'utilisation des plaques spéciales, l'emploi de sources très faibles, nous ont incité, sur les conseils et sous la direction de M. S. Rosenblum à reprendre l'étude directe du spectre α du protactinium. Nous avons commencé les mesures en août 1947 et ces premières mesures nous ont conduit à la publication de quelques résultats préliminaires en collaboration avec M. S. Rosenblum (73). La méthode de comptage était moins stricte que celle que nous utilisons actuellement et nous avons indiqué, conditionnellement, avec des statistiques trop faibles, l'existence de 20 rayonnements dont certains n'ont pas été retrouvés par la suite. Ce travail, interrompu par nos recherches sur le rayonnement α du polonium, a été poursuivi en janvier 1949 par l'examen d'anciens clichés et ensuite en avril-mai 1949 à l'aide d'une nouvelle source préparée par M. G. Bouissières et comportant une épaisseur de matière encore plus faible.

Premières mesures. — Ces mesures ont été effectuées de septembre à décembre 1947, en utilisant une ancienne source de protactinium, dont la préparation remontait à mars 1945. Cette source, mise à notre disposition par M. G. Bouissières, était déposée par électrolyse sur un cylindre de nickel de 5 mm. de diamètre, l'activité étant répartie sur une longueur de 1 cm. environ. Nous avons utilisé différentes régions de la surface de ce cylindre en diaphragmant au moyen d'une fente de source dont la largeur variait de 0,7 mm. à 2 mm. Une

dizaine de poses ont été effectuées (durées variant entre 2 et 7 jours) et le dépouillement de 5 à 6 clichés a été effectué. La courbe publiée est reproduite figure 34. Les deux groupes principaux signalés par Tsien, Bachelet et Bouissières ont été retrouvés avec des intensités relatives comparables mais ces deux groupes nous ont paru être plus complexes. Nous avions indiqué 20 groupes en signalant que leur existence n'était pas certaine ; la concordance des résultats obtenus à partir de différents clichés nous avait paru une indication favorable, mais la statistique était faible. D'autre part, nous ne tenions pas compte à cette époque de la longueur des traces ; enfin, le cliché sur lequel nous avons effectué la statistique la plus importante comportait un fond continu dû à la raie du polonium qui avait été obtenue sur la même plaque.

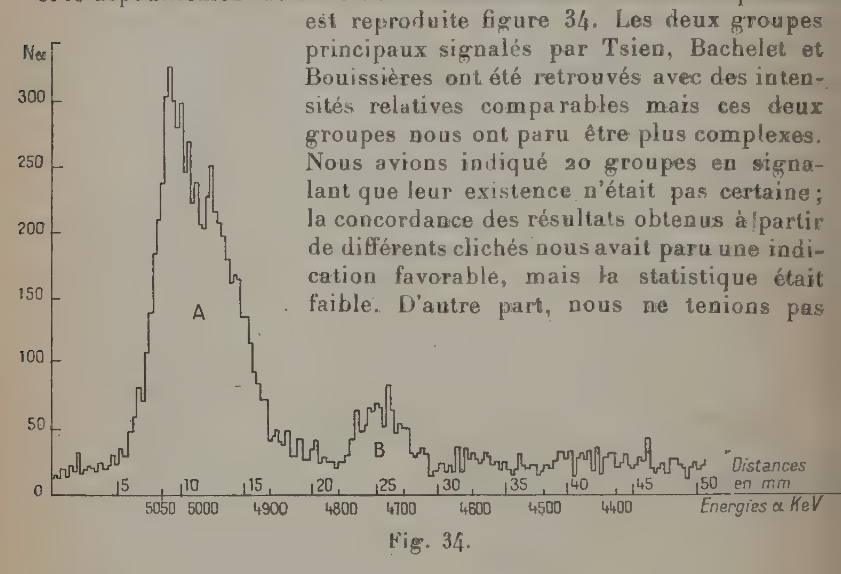


Fig. 34.

Un comptage plus serré d'une de nos plaques nous a montré que le rayonnement était vraisemblablement moins complexe que nous ne l'avions indiqué tout d'abord. De ce comptage résulte la courbe reproduite figure 35. Sur cette courbe on voit nettement :

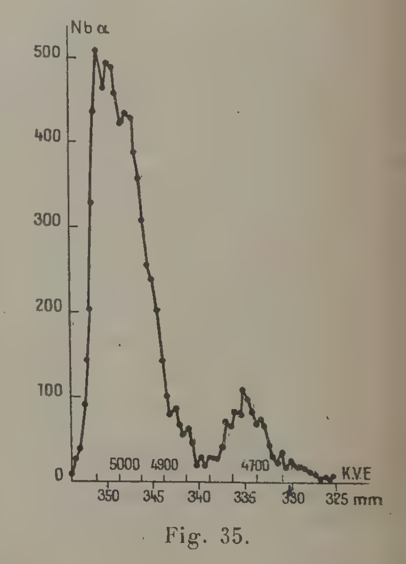


Fig. 35.

1° que les groupes que nous avions signalés dans la région des énergies inférieures à 4,6 Mev ne devaient pas être confirmés (du moins avec l'intensité qui résultait de la figure) ;

2° que le groupe A (le groupe complexe le plus énergique) présen-

ait une largeur plus grande que celle du groupe le plus lent B, sa complexité devait être plus grande ;

3° que le rapport des intensités $\frac{B}{A}$ devait être de l'ordre de 15 o/o.

Nous n'avons pas publié les résultats de ces mesures effectuées de anvier à avril 1949 et nous avons décidé d'effectuer de nouvelles poses avec des sources meilleures.

Dans un article de mise au point sur les progrès récents dans le domaine de la radioactivité naturelle, Feather fait en juillet 1949 (74) une analyse critique de notre première publication : il lui semblait que les groupes dont l'existence était donnée comme probable dans notre première note ne semblaient pas devoir tous se confirmer étant donnée la structure du rayonnement γ. Il pensait que les deux groupes AB devaient être doubles ou triples.

4. Nouvelles mesures. — M. G. Bouissières a bien voulu se charger de la préparation d'une source qui a été déposée par dépôt électrolytique spontané sur un support de zinc (tranche rectangulaire 15 mm. × 1,5 mm.). La solution avait été soigneusement débarrassée des impuretés et des successeurs du Pa dans la famille de l'actinium. Deux sources nous ont été fournies. Ces sources ont été montées derrière des fentes de source en or et la plus faible a été utilisée avec des fentes de largeur 1 mm. La largeur de la fente de définition était de 1,2 mm. L'appareil porte-plaque était du modèle utilisé le plus récemment par M. Rosenblum, deux plaques étaient exposées simultanément au rayonnement du Pa. Les poses ont été effectuées entre avril et juin 1949.

Les durées de pose ont été de 15 jours. Les raies les plus importantes α_1, α_2, α_4 sont visibles à l'œil nu sur ces plaques. Le comptage a été effectué au microscope sur le meilleur des bancs optiques du laboratoire, réalisé sur les indications de M. Rosenblum. Ce banc permet le déplacement automatique de la plaque devant l'objectif du microscope. L'exploration a été conduite en déplaçant la plaque dans le sens transversal d'abord, de manière à compter le nombre n de particules dans une bande rectangulaire allongée, perpendiculaire à la grande dimension de la plaque de largeur 0,1 mm. et dont la longueur variait suivant la densité des traces. On se déplace ensuite de 0,1 mm. dans le sens longitudinal, ce qui permet d'explorer une nouvelle bande, et ainsi de suite. On obtient ainsi la courbe $n = f(x)$. Pour diminuer les erreurs statistiques on peut tracer les courbes

$$n = \frac{f(x) + f(x + 0,1)}{2};$$

$$n = \frac{f(x) + f(x + 0,1) + f(x + 0,2) + f(x + 0,3)}{4}.$$

Résultats. — L'examen des clichés obtenus — deux plaques par pose — a donné la courbe reproduite sur la figure 36. Le comptage a été effectué sur une bande de 14 mm. de large — 140 champs du

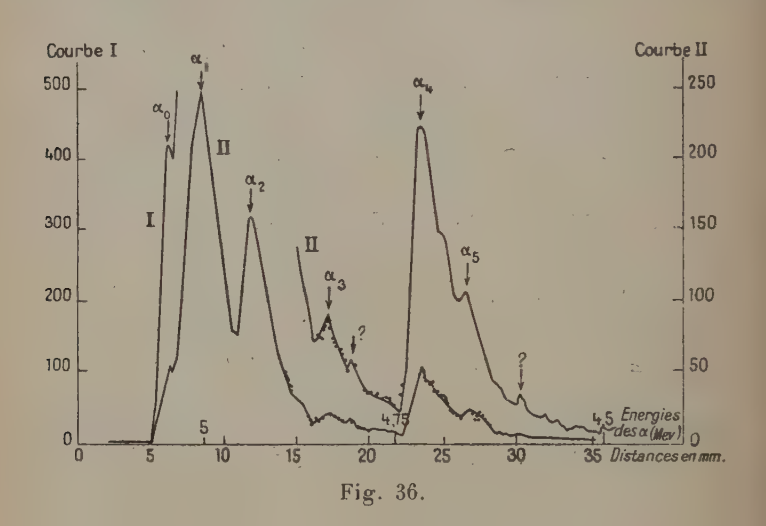


Fig. 36.

microscope — pour les parties faibles et 60 champs au voisinage du sommet. De l'examen de ce cliché, il résulte que :

1° devant le groupe le plus intense, au début du groupe A, une raie existe : α_0 ;

2° la raie α_1 à 40 Kev est la plus intense. Cette raie pourrait être double mais nous ne pouvons affirmer sa complexité, la décomposition des raies étant trop aléatoire pour affirmer qu'elle est plus large. Cette raie α_1 correspond à la raie α_0 de notre première publication ;

3° une raie α_2 se situe à 66 Kev de α_1, à 107 Kev de α_0 ;

4° une petite raie α_3 entre les groupes A et B à 208 Kev de α_0 ;

5° le groupe B se subdivise en deux : α_4 et α_5 ;

6° deux accidents de la courbe, signalés par des points d'interrogation, pourraient correspondre à deux groupes plus faibles.

Les intensités de ces différentes raies ont été déterminées par tâtonnement, en utilisant une forme de raie simple déduite des résultats expérimentaux. On peut admettre, une fois la décomposition effectuée que, dans cette bande de 400 Kev de largeur environ, les intensités sont proportionnelles à la hauteur des sommets des raies composantes. On obtient ainsi le tableau suivant :

Nom des groupes	Energies des α Mev	Energies de désintégration Mev	Différence avec α_0 Kev	Différence avec α_1 Kev	Intensités relatives o/o
α_0	5,042	5,131	0	— 40	11
α_1	5,002	5,091	40	0	47
α_2	4,938	5,024	107	67	25
α_3	4,838	4,923	208	168	3
α_4	4,720	4,802	329	289	11
α_5	4,660	4,740	391	351	1 à 3

L'énergie du groupe α_0 a été admise égale à 5,042 Mev d'après des mesures effectuées lors de notre première série d'expériences (voir ci-dessous la méthode employée et la discussion des erreurs).

Les raies α_1, α_2 et α_4 sont nettement visibles à l'œil nu sur nos clichés. Les énergies des raies α_0 et α_4 sont déterminées avec une bonne précision, celles des deux raies les plus intenses α_1 et α_2 sont encore très bien déterminées, alors que celles des raies faibles α_3 et surtout α_5 sont moins bien définies, comme on le voit sur les figures. *Les intensités relatives des raies sont déterminées avec une précision de l'ordre de 10 o/o pour α_0, α_1, α_2 et α_4, à 100 o/o près pour α_3 et α_5.*

L'essentiel de ces résultats a été publié dans une note (72) en collaboration avec S. Rosenblum et Bouissières.

Interprétation des résultats obtenus. — Avant de discuter nos résultats et de chercher à construire le schéma des niveaux excités du noyau $^{207}_{89}$Ac, nous allons parler de résultats obtenus par d'autres auteurs, de manière à essayer ensuite de tenir compte le mieux possible de l'ensemble des faits expérimentaux connus aujourd'hui. Plusieurs de ces travaux sont cités dans l'article de Feather (p. 35). Nous n'avions pas connaissance de ces travaux et de l'article de Feather au moment de la publication de notre note (75), c'est pourquoi nous ne les avons pas cités; nous prions les auteurs de bien vouloir nous en excuser.

5. Autres travaux récents sur le protactinium. — *Rayonnement α.* — Feather cite un travail, publié en 1945, de Clark, Spencer Palmer et Woodward (76). Ces auteurs avaient mis en évidence la structure fine du protactinium indépendamment des résultats de Tsien, Bachelet et Bouissières. Ils utilisaient des mesures d'ionisation totale et ils signalaient la présence des groupes A et B avec des énergies de 5 012 ± 15 Kev et 4 736 ± 20 Kev. L'énergie du groupe A correspond à une moyenne entre les énergies des trois composantes α_0, α_1, α_2 et c'est naturellement essentiellement α_1, dont l'intensité est la plus grande, qui détermine cette moyenne. Cette mesure semble donc en bon accord avec nos résultats (la valeur de Tsien est également en

accord avec notre valeur pour α_1). Pour le groupe B, notre valeur de 4 722 Kev est également en accord avec la valeur publiée par Clark et ses co-auteurs. Les intensités qu'ils publient : 85 o/o et 15 o/o sont du même ordre que les nôtres : 83 o/o et 13 o/o.

Ghiorso, Hollander et Perlman (77) ont utilisé une chambre d'ionisation et un sélecteur à canaux. Ils ont publié le spectre du protactinium dans un rapport très court consacré surtout à l'étude de l'embranchement α de l'actinium. Leurs résultats sont également en bon accord avec les nôtres : 5·020 Kev $\pm$ 10 Kev et 4 720 $\pm$ 30 Kev.

Naturellement le pouvoir de résolution des méthodes utilisant la chambre d'ionisation ne permet pas d'obtenir la décomposition interne des groupes A et B.

6. Rayonnement γ. — E. Haggstrom (78) étudiant le rayonnement de l'actinium, a repris au spectrographe magnétique l'étude des électrons de conversion accompagnant la désintégration du protactinium, afin de voir si certaines des raies trouvées pour l'actinium ne proviendraient pas de protactinium présent comme impureté.

Elle utilisait un compteur et elle a publié la courbe donnant le nombre de particules comptées en fonction de l'énergie. Le pouvoir de résolution d'un tel dispositif est moins bon que celui de l'appareil de L. Meitner et dans la région étudiée par cette dernière on ne distingue pas tous les groupes signalés. D'autre part, l'absorption des électrons par la fenêtre du compteur modifie l'intensité relative du nombre d'électrons de chaque groupe au détriment des électrons de faible énergie. Néanmoins, sur la courbe publiée, on peut distinguer les groupes suivants (comparés à ceux de L. Meitner, valeurs de Haggstrom estimées par nous d'après sa courbe) :

Valeurs de Hρ en gauss/cm.	
Haggstrom	Meitner
700 ?	
795	
	956
983	
	1 055
	1 077
1 427	
1 586	1 595
1 681	
	1 736
	1 855
	1 909
1 983	1 985

L'auteur affirme que ces résultats ne font que confirmer ceux de . Meitner. Néanmoins, le groupe H$\rho = 795$ très prononcé sur la ourbe et dont l'intensité devrait pourtant être très affaiblie par l'ab- rption dans la fenêtre du compteur, ne peut correspondre qu'à un roupe d'électrons de 50 Kev env. d'une région d'énergie non explo- e par L. Meitner.

Comme les intensités des raies sont très affaiblies dans cette région ar l'absorption de la fenêtre du compteur (l'auteur publie la courbe absorption pour cette fenêtre), ces résultats semblent bien indiquer présence d'électrons de conversion correspondant à des transitions l'ordre de 60 Kev et moins et dont le nombre serait très supérieur celui qui correspond aux transitions signalées par Meitner.

Les tables de Seaborg et Perlman (79) citent des résultats obtenus

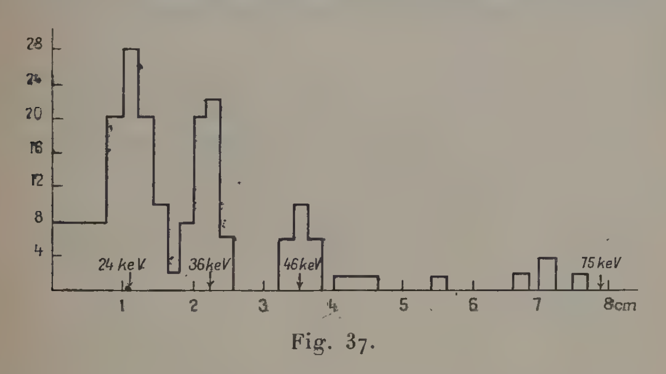


Fig. 37.

r Studier (80) en utilisant une méthode d'absorption dans le omb ; l'auteur indique la présence d'un rayonnement de 308 Kev.

J. Teillac (81) a publié tout récemment les résultats de mesures ectuées à la chambre de Wilson sur le rayonnement γ dans la gion des faibles énergies. Il mesure les parcours des électrons de nversion associés à l'émission d'une particule α : sur 912 trajec- ires, il a constaté la présence de 228 trajectoires d'électrons, dont peu ionisantes et rectilignes correspondent vraisemblablement à s électrons d'énergie supérieure à 100 Kev. Pour les autres élec- ons la répartition statistique des longueurs reproduite sur la courbe bliée reproduite figure 37 indique la présence de trois groupes portants d'énergies 24, 36 et 46 Kev dont les intensités sont de , 7, 5 et 3 électrons pour 100 désintégrations α (et par suite pour électrons de moins de 100 Kev). Un groupe encore plus faible et r lequel il n'attire pas l'attention (intensité environ 0,5 électron ur 100 α) se remarque à 53 Kev environ. D'autres électrons pour- ent être attribués au rayonnement de 95 Kev signalé par Meitner.

Teillac interprète ses trois groupes d'électrons comme étant dus à la conversion dans la couche L_I de trois rayonnements d'énergie 44, 55 et 66 Kev (le travail d'extraction L_I étant d'environ 20 Kev).

Enfin, tout récemment, dans une communication au *Bulletin of American Physical Society* (82), Scharff, Goldhaber, der Mateosian, Mac Keown, Sungar donnent les résultats de mesures effectuées sur le rayonnement γ mou du protactinium, à l'aide d'une méthode d'absorption au compteur proportionnel. Les auteurs signalent la présence de photons de 27 Kev ; ils interprètent le groupe d'électrons de 24 Kev de Teillac comme correspondant à la même transition par conversion M (travail d'extraction 5 Kev, $27 - 5 = 22$ Kev), contrairement à l'interprétation de Teillac. Les auteurs n'indiquent pas si leur méthode expérimentale leur aurait permis de déceler un rayonnement dont l'énergie serait voisine de 40 Kev.

7. Essai de représentation du schéma de niveaux du noyau $^{227}_{89}$Ac. — Nos résultats sur le spectre α du protactinium donneraient pour le schéma des niveaux excités du noyau ^{227}Ac la représentation indi-

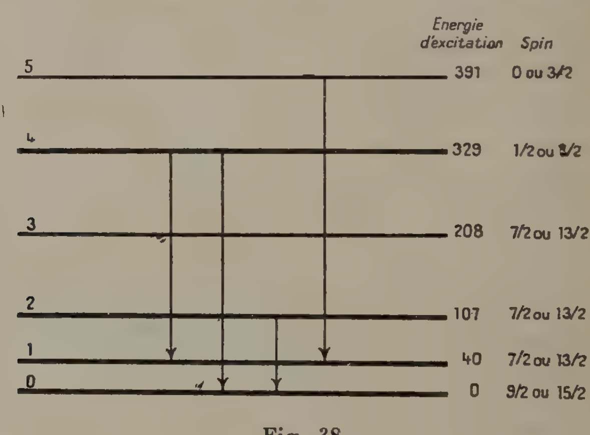


Fig. 38.

quée figure 38. Les énergies d'excitation sont indiquées en kiloélectronsvolts. Les 4 niveaux correspondant aux groupes α les plus intenses sont représentés par des traits plus épais.

Interprétation des rayonnements γ *et* e^- *avec ce schéma.* — 1° Le rayonnement γ de 293 Kev signalé par Meitner peut s'interpréter comme transition 4 — 1 (289 Kev).

2° Le rayonnement de 323 Kev semble plus difficile à interpréter par la transition 4 — 0 (329 Kev), une telle erreur sur le rapport des deux rayonnements étant difficile à admettre.

3° Le passage 5 — 1 (351 Kev) du niveau peu intense 5 au niveau ndamental pourrait correspondre à une transition 354 Kev, en donant par conversion K la raie électronique n° 7 de Meitner (245 Kev, on interprétée jusqu'ici. Les raies L et M semblent sortir du omaine exploré par Meitner).

4° La transition 3 — 0 ne semble pas correspondre à des γ connus.

5° Le quantum de 95 Kev de Meitner ne correspond à aucune trantion figurant sur le tableau. Mais ce quantum a une énergie presque gale à la différence :

$$K - L_{III} = 1\,087 - 161 = 92{,}6 \text{ Kev}$$

es niveaux de l'atome d'actinium et correspondant à ce groupe. es électrons trouvés par Meitner pourraient correspondre à des élecons d'un rayonnement X excité par les rayonnements γ. L'intensité mble bien forte.

6° Les deux transitions 2 — 1 et 1 — 0 (67 et 40 Kev) correspondent en aux deux transitions admises par Teillac pour interpréter ses oupes d'électrons de 24 et 46 Kev (66 et 44).

7° Par contre, aucune transition ne correspond au quantum 55 Kev lmis par Teillac pour expliquer son groupe d'électrons de 35 Kev ır conversion L. On peut se demander si ce groupe d'électrons de 5 Kev ne correspondrait pas à la conversion M du rayonnement e 40-44 Kev. Le rapport théorique des coefficients de conversion $\frac{\alpha M}{\alpha L}$ t petit pour les énergies faibles et ces considérations sont défavoraes à cette hypothèse (malgré le changement de spin d'une unité évu par la théorie de Gamow). Néanmoins, nous ne croyons pas ı'il faille la rejeter *a priori*, étant données les incertitudes statisques existant sur les rapports d'intensité donnés par Teillac. Le pport $\frac{\alpha M}{\alpha L}$ dont la valeur théorique serait de l'ordre de 0,1 à 0,2, ourrait être voisin du rapport observé de 0,6. Pour le rayonnement ı thorium C on admet bien que le rapport des intensités des élecons de conversion L et M de la transition 40 Kev est de 0,33 envin (5). La présence de quelques électrons à 53 Kev pourrait peut-être rrespondre de même à la conversion M de l'autre transition.

8° L'autre interprétation que donnent Scharf et al. du groupe de Kev de Teillac semble plus difficile à admettre. La transition de -44 Kev semble bien établie et le premier groupe d'électrons de eillac paraît correspondre essentiellement à une conversion L du yonnement correspondant. Mais il n'est pas exclu, si l'existence s photons de 27 Kev est confirmée, que les électrons de converon M correspondant à cette transition de 27 Kev se confondent avec s électrons L correspondant à 44 Kev.

9° Ces photons de 27 Kev ne correspondent à aucune transition de

notre schéma. Etant donné la largeur des raies α du protactiniun dans les conditions où nous avons travaillé, il n'est pas exclu absolu ment qu'il existe une raie α entre α_0 et α_1. Le schéma des niveau serait alors celui reproduit sur la figure 39. On trouverait dans ce conditions les rayonnements de 289 et 316, 4 — 1, 4 — o' (Meitner 293, 323), le rayonnement de 94 2 — o' (Meitner : 95) et le rayonne ment de 27 Kev, 1 — o'.

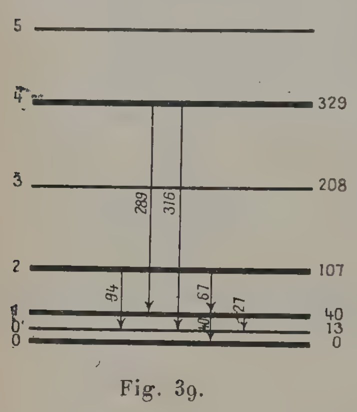


Fig. 39.

Mais la construction d'un te schéma est très artificielle et so adoption ne serait possible qu'aprè de nouveaux résultats expérimen taux. Le schéma de la figure 3 reste valable à notre avis.

Si on s'en tient aux résultat actuellement bien établis pour l structure fine α, le noyau ^{227}Ac sem ble comporter 5 niveaux excités Les 6 niveaux donnent lieu à 5 + + 3 + 2 + 1 = 15 transitions possi bles si on ne tient pas compte de interdictions. Sur ces 15 transitions, 6 doivent être beaucoup plu probables (4 — 2 — 1, celles qui correspondent aux 3 niveaux excité obtenus lors de l'émission des groupes γ les plus intenses). Sur ce 6 transitions, il semble que 4 aient été mises en évidence, mais de difficultés subsistent.

Le tableau ci-dessous donne les énergies des électrons de conve sion correspondant à ces 6 transitions dans les différents niveaux (1

Transition	Energies de transition (Kev)	K (Kev)	L_I (Kev)	M_I (Kev)
4 → 0	329	220	309	324
4 → 1	289	180	269	285
4 → 2	222	113	202	217
2 → 0	107		87	102
2 → 1	67		47	62
1 → 0	40		20	35
5 → 1	351	242	3	

(1) Les énergies d'extraction des électrons des différentes couches l'atome d'actinium sont, en tenant compte des valeurs admises pour l

Les valeurs soulignées correspondent à des résultats de Meitner (2 traits) et de Teillac (1 trait). On a indiqué également une transition moins probable (5 → 1).

On commence donc actuellement à avoir une idée du schéma des niveaux excités du noyau ^{227}Ac, ce qui est évidemment un progrès par rapport à nos connaissances avant l'analyse du rayonnement α. Mais pour établir un schéma sur des bases plus solides il faudrait pouvoir disposer de données expérimentales encore plus sûres.

Un premier travail qui serait très utile consisterait à reprendre l'étude du rayonnement γ du protactinium dans le domaine d'énergies correspondant à celui exploré par Meitner. L'étude des électrons de conversion pourrait être reprise au spectrographe magnétique : aucun résultat n'a été publié semble-t-il depuis le travail de Meitner.

L'étude des électrons de conversion dans le domaine des basses énergies pourrait être reprise également pour obtenir une statistique meilleure, la méthode à utiliser restant à déterminer.

L'étude directe des photons γ pourrait également donner des résultats intéressants.

En ce qui concerne le spectre α on pourrait peut-être reprendre son étude en essayant des dispositifs géométriques qui permettraient de travailler avec des sources moins épaisses encore.

8. **Relations entre les intensités α et γ.** — Nous avons vu dans les généralités sur la structure fine, que ce problème était difficile à résoudre à cause de la connaissance trop imparfaite des coefficients de conversion internes. Les intensités des rayonnements γ et des raies d'électrons de conversion sont très mal connues, même en valeur relative. D'autre part, les incertitudes qui subsistent sur les énergies correspondant aux différentes transitions augmentent la difficulté. Des résultats actuellement connus on ne peut tirer que des ordres de grandeur incertains. Nous allons donner un exemple d'évaluation.

Teillac (*loc. cit.*) indique, si on ne considère que le niveau excité, la présence de 12,5 électrons de 24 Kev pour 100 désintégrations α. En admettant que ces électrons correspondent à une conversion L, que le groupe de 35 Kev soit dû à la conversion M correspondant à la même transition 1 — 0, le nombre total de passages de l'état excité 1 à l'état 0 serait :

$$\frac{12,5}{\alpha_L} + \frac{7,5}{\alpha_M}$$

pour 100 désintégrations α.

constantes universelles : K : 108,7 ; L_I : 20,3 ; L_{II} : 19,4 ; L_{III} : 16,1 ; M_I : 5,13 ; M_{II} : 4,76 ; M_{III} : 4,0. Ces valeurs ont été arrondies pour les calculs.

D'autre part comme 47 o/o des désintégrations α conduisent directement à l'état excité 1, et comme les états plus excités peuvent se désexciter en passant par l'état 1, ce qui semble bien établi en particulier pour le niveau 2 (25 o/o des désintégrations) on aura :

$$72 > \frac{12,5}{\alpha_L} + \frac{7.5}{\alpha_M} > 47.$$

Il serait très intéressant d'étudier expérimentalement :

1° le nombre de photons émis par 100 désintégrations α ;

2° les cascades de transitions en cherchant les coïncidences γ-γ et γ-électrons de conversion. Cette étude peut être envisagée avec des compteurs ;

3° une étude effectuée avec une émulsion photographique à électrons imprégnée d'un sel de protactinium permettrait d'avoir une idée du nombre d'électrons de conversion émis par désintégration α et des cascades d'électrons de conversion (en étudiant les trajectoires électroniques simples ou doubles associées aux trajectoires α) ;

4° l'étude de coïncidences entre α et électrons de conversion (ou photons) serait intéressante surtout si on pouvait, grâce à un spectrographe magnétique, étudier les coïncidences entre particules α d'un groupe donné et photons. Mais la réalisation expérimentale d'un tel dispositif serait extrêmement délicate.

9. Essai d'application de la théorie de Gamow. Spins des états du noyau ^{227}Ac. — Comme nous l'avons indiqué dans les généralités sur la structure fine, la formule de Gamow s'écrit, pour chaque groupe de particules α dont l'intensité représente la fraction $\frac{n}{n_0}$ de l'intensité totale (1) :

$$\log_{10} \frac{n}{n_0} \lambda = 21,71 - 1,19 \frac{Z-2}{v_{eff}} \cdot 10^9 + 4,084 \times 10^6 \sqrt{Z-2} \times \sqrt{r_{eff}}$$

λ représentant la constante de désintégration globale de ^{231}Pa (2), $Z = 91$, v_{eff} représentant la vitesse effective, vitesse de la particule α par rapport au noyau qui recule, exprimée en centimètres-seconde, r_{eff} est le rayon effectif. Nous pouvons, à partir de cette formule, calculer les rayons effectifs correspondant aux 6 groupes dont nous signalons la présence :

$$\sqrt{r_{eff}} = \frac{\log_{10} \frac{n}{n_0} \lambda - 21,71 + \frac{1,19 \times 89}{v_{eff}} \times 10^9}{4,084 \times \sqrt{89}} \cdot 10^{-6}$$

(1) Les valeurs numériques ont été recalculées avec les valeurs des constantes relatives à ^{231}Pa → ^{227}Ac.

(2) Valeur de λ calculée en admettant T = 34 300 ans (74).

(La valeur de la vitesse efficace pour chaque raie α s'obtient en ajoutant à la vitesse v_α de la particule α par rapport à l'observateur, la vitesse de recul du noyau ^{227}Ac, soit $\frac{4}{227} \times v_\alpha$.)

On obtient ainsi les valeurs suivantes pour r_{eff} :

Raies	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
Rayon effectif $\times 10^{12}$ cm.	0,777	0,819	0,826	0,816	0,863	0,880

Les valeurs se groupent autour de 4 valeurs.

Pour le protactinium, la constante $r_0\sigma$ de la théorie de Gamow, telle que :

$$r_{eff} = r_0(1 - \sigma j(j+1)) = r_0 - r_0\sigma[j(j+1)]$$

j étant le changement de spin accompagnant l'émission α) vaut $0{,}00204 . 10^{-12}$.

Les valeurs théoriques de r_{eff} correspondant aux différentes valeurs de j sont donc en admettant pour r_0 la valeur maxima de r_{eff}, soit $0{,}877 . 10^{-12}$:

j	0	1	2	3	4	5	6
r_{eff} calc.	0,877	0,873	0,865	0,853	0,836	0,816	0,791
r_{eff} exp.	α_5 0,880		α_4 0,863			α_3 0,815 α_1 0,819 α_2 0,826	α_0 0,777

Les valeurs des changements de spin pour les différentes désintégrations seraient donc :

$$\alpha_0\ j = 6 \qquad \alpha_1\alpha_2\alpha_3\ j = 5 \qquad \alpha_4\ j = 2 \qquad \alpha_5\ j = 0.$$

Il ne faut pas oublier que cette détermination est assez arbitraire car la découverte d'une raie α nouvelle, même très faible au point de vue intensité, pourrait modifier la valeur de ces différences de spin.

D'autre part, Gamow lui-même signale que ses calculs sont effectués en adoptant une barrière de potentiel à paroi verticale, c'est-à-dire pour laquelle le potentiel tombe brusquement lorsqu'on pénètre à l'intérieur du noyau. Il en résulte que l'intervention de « l'énergie centrifuge » due au moment orbital de la particule α n'est calculée

que de manière approchée, d'où une imperfection des résultats quantitatifs.

Ces réserves faites, il est néanmoins intéressant de tirer les conséquences des résultats obtenus, même imparfaits.

Remarquons que la variation de spin entre le niveau fondamental et le niveau excité 1 du noyau ^{227}Ac est de 1, ce qui permet, comme nous l'avons annoncé, d'envisager une conversion d'ordre 2 du rayonnement correspondant, d'où une conversion M non négligeable.

Les spins des divers états excités du noyau $^{227}_{89}$Ac seraient donc, en admettant au départ le spin du noyau de protactinium dans l'état fondamental soit 3/2 (83), les suivants :

Etat excité	n° 5	$\frac{3}{2} \pm 0$	$\frac{3}{2}$
»	» 4	$\frac{3}{2} \pm 0$	$\frac{1}{2}$ ou $\frac{7}{2}$
»	» 3		
»	» 2	$\frac{3}{2} \pm 5$	$\frac{13}{2}$ ou $\frac{7}{2}$
»	» 1		
Etat fondamental	n° 0	$\frac{3}{2} \pm 6$	$\frac{15}{2}$ ou $\frac{9}{2}$

La valeur $\frac{15}{2}$ semble trop forte pour le niveau fondamental du noyau ^{227}Ac. On pourrait plutôt penser que ce spin est $\frac{9}{12}$, mais Mattauch (84) énonce la règle suivant laquelle tous les noyaux de spin $\frac{9}{2}$ présentent une transition isomérique. Cette transition ne semble pas avoir été observée, mais la longue période de l'actinium rend l'observation difficile. Les divergences observées sur la vie de l'actinium seraient-elles dues à un tel phénomène ? Il serait bien hasardeux de conclure.

De toutes manières, il serait très intéressant de pouvoir déterminer le spin du noyau actinium 227 par une mesure directe, par résonance nucléaire par exemple. Comme le spin du noyau de protactinium a été déterminé, la valeur trouvée pour ^{227}Ac permettrait de confirmer ou d'infirmer la théorie de Gamow dans le cas où il y a changement de spin.

La valeur 0,88 trouvée pour le rayon nucléaire r_0 du noyau $^{227}_{89}$Ac donnerait pour le rayon ρ du proton, si on admet la formule :

$$r_0 = \rho A^{1/3}$$

la valeur :

$$\rho = \frac{8,8.10^{-13}}{\sqrt[3]{227}} = \frac{8,8.10^{-13}}{6,1} = 1,44.10^{-13}$$

légèrement plus faible que la valeur $1,47.10^{-13}$, souvent admise, mais qui est bien du même ordre de grandeur.

10. Rayon du noyau ^{227}Ac. — S. Rosenblum et M. Valadares ont donné dans une note récente (85) les valeurs de r_0 calculées par la formule de Gamow pour une série de noyaux émetteurs α à Z et A pairs. Ils tracent deux courbes correspondant chacune à l'une des familles de l'uranium ($A = 4n + 2$) et du thorium ($A = 4n$). La valeur obtenue en interpolant ces courbes pour $A = 227$ serait inférieure à la valeur que nous trouvons, mais cela n'est pas extraordinaire puisque les couches nucléaires possibles interviennent sans doute ici. Les valeurs calculées pour les noyaux Th^{231} et ^{235}U de la même famille semblent du même ordre de grandeur.

Ces différences entre les valeurs des rayons nucléaires pour des noyaux de nombres atomiques voisins mais dont les nombres de protons et de neutrons diffèrent correspondent bien, semble-t-il, aux écarts observés sur les courbes obtenues quand on porte la période des noyaux émetteurs α en fonction de l'énergie de désintégration α et de Z (86). Pour des valeurs voisines de r_0 la formule de Gamow donne une relation valable, pour un changement de spin nul, pour plusieurs noyaux. C'est ce qui se passe pour les corps à Z et A pairs et les courbes $T = f(A, E)$ passent bien par ces points. Mais lorsque Z et A sont impairs il faut d'abord tenir compte des changements de spin (on ne considère que les particules α émises sans changement de spin du noyau) ; ensuite il faut prendre une valeur différente pour r_0. Mais cette correspondance n'est pas une explication : il faudrait trouver la cause des anomalies constatées dans les valeurs de r_0. Sans doute ces anomalies doivent-elles être liées à la répartition des nucléons en couches à l'intérieur du noyau.

11. Energie des particules α du groupe le plus rapide. — Nos premières mesures nous ont donné 5,042 Mev comme énergie des α du Pa par comparaison avec les particules α du polonium. La mesure a été conduite de la manière suivante : à la source de Pa a été substituée une source de polonium de mêmes dimensions placée derrière la même fente de source et la même fente de définition. Deux poses successives ont été effectuées sur la même plaque avec les deux sources et les deux raies ont été mises en évidence. La différence d'énergie a été déduite de la distance des deux départs des courbes et non de la distance des sommets, ce qui fait que la mesure n'est pas modifiée par l'existence de la raie α_0 plus rapide que la raie la plus intense.

La mesure donne :

$$E = 5\,042 \pm 7 \text{ Kev.}$$

Cette valeur est légèrement plus faible que celle (5 053 Kev) donnée par Roy Ringo (*loc. cit.*), elle est plus forte que celles données par : Tsien, Bachelet et Bouissières : 5 000 Kev ; Ghiorso, Hollander et

Peilman : 5 020 Kev ± 10 Kev; Clark, Spencer, Palmer et Woodward : 5 012 Kev ± 15 Kev. Cela paraît vraisemblable du fait que les mesures de parcours ou les mesures à la chambre d'ionisation portent sur l'ensemble du rayonnement dont 90 o/o ont une énergie inférieure à α_0, et surtout sur les mesures de la raie α_1, qui a, d'après nous, une énergie de 5 005 Kev.

La valeur de l'énergie de désintégration obtenue 5 131 Kev est en bon accord avec les valeurs admises. Des énergies de liaison données par Gamow (ouvrage cité, p. 26) (déduites des énergies α) pour ^{231}Pa, ^{227}Ac, ^{4}He, on tire $Q = -1\,748{,}07 + 1\,725{,}01 + 28{,}20 = 5{,}14$ Mev.

12. Vie de l'actinium. — Au cours de nos premières expériences nous avons opéré avec une source préparée en mars 1945. Comme nos expériences étaient effectuées à l'automne de 1947 les raies α correspondant aux descendants du protactinium étaient visibles sur nos clichés. Nous avons pu ainsi déterminer le rapport existant entre l'activité de l'actinium formé dans la source (et qui est en équilibre avec ses successeurs) et l'activité du protactinium. Nous avons trouvé :

$$\frac{\text{Activité Ac}}{\text{Activité Pa}} = 0{,}1.$$

Si T désigne la période de l'actinium exprimée en années, on doit avoir, s'il n'y avait pas trace d'actinium au moment de la préparation de la source :

$$0{,}1 = 1 - e^{-\frac{0{,}693 \times 2{,}6}{T}}$$

(puisque le laps de temps écoulé entre la préparation de la source et nos expériences est de 2 ans 7 mois, soit 2,6 ans).

On en déduit :

$$T = 16 \text{ ans} \pm 2 \text{ ans}.$$

Cette valeur est intermédiaire entre les valeurs expérimentales publiées. Mais ce résultat n'a de valeur que si la quantité d'actinium présente à l'origine est négligeable. On pourrait reprendre la même source et redéterminer le rapport des activités entre les expériences actuelles et celles de 1947, on éliminerait cette fois l'incertitude sur la quantité initiale d'Ac.

CONCLUSION

L'étude d'ensemble de la spectrographie magnétique des particules α nous a permis de préciser un certain nombre de conditions optima d'emploi. Nos expériences sur la relation parcours-énergie dans les émulsions photographiques pour physique nucléaire ont contribué à l'étalonnage de ces émulsions.

Nos résultats sur la structure fine du rayonnement α du protactinium ont permis d'analyser les deux groupes principaux distants d'environ 300 Kev. Cette analyse nous conduit à admettre l'existence de 6 groupes α d'énergies 5 042, 5 002, 4 938, 4 838, 4 720 et 4 620 Kev. L'énergie du groupe le plus rapide a été trouvée égale à 5 042 Kev $\pm$ 7 Kev correspondant à une énergie de désintégration de 5 131 Kev.

La correspondance avec les électrons de conversion dont les énergies ont été publiées par L. Meitner et Teillac semble satisfaisante, mais l'étude des rayonnements de conversion et des γ serait à reprendre. La théorie de Gamow, appliquée au protactinium, donnerait pour le noyau ^{227}Ac un spin de $\frac{9}{2}$.

(Voir bibliographie p. 558).

BIBLIOGRAPHIE

1. Danysz. — *Le Radium*, 1913, **10**, 4.
2. Rutherford et Robinson. — *Phil. Mag.*, 1913, **2**, 717.
3. Rosenblum. — *Journ. Phys. et Rad.*, 1930 [1], **8**, 438.
4. Hubert. — *Journal des Recherches CNRS*, nº 3, 1947, 165.
5. Arnoult (thèse). — *Ann. de Phys.*, 1939 [11], **12**, 241.
6. Wooster. — *Proc. Roy. Soc.* 1927, A, **114**, 729.
7. K. T. Li. — *Cambr. Phil. Mag.*, 1937, **93**, 164.
8. Lawson et Tyler. — *Rev. of Scient. Inst.*, 1940, **11**, 7.
9. Ajit Kumar Saha. — *Indian Journ. of Phys.*, 1945 [19], **3**, 97.
10. K. Siegbahn. — *Ark. f. Mat. Ast. Fys.*, 1944, **30 A**, nº 20.
11. Chang. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 60.
12. Rosenblum. — *Nucleonics*, 1949, **4**, 39.
13. Wadey. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1846.
14. Buechner, Strait, Stergiopoulos, Sperduto. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1569.
15. Rosenblum. — *Transactions of Instruments and measurements Conference*, Stockholm, 1947, 86.
16. Rosenblum (thèse). — *Ann. de Phys.*, 1928 [10], **10**, 408.
17. Bohr. — *Phil. Mag.*, 1915, **30**, 53; 1913, **25**, 10.
18. Flamm. — *Wien. Ber.*, 1915, **124**, 597.
19. Livingston et Bethe. — *Rev. Mod. Phys.*, 1937, **9**, 281-283.
20. Bohr. — *Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Med.*, 1948, **23**, 8.
21. Briggs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **114**, 313.
22. Rossi et Staub. — *Ionization Chambers and Counters Experimental techniques*, Mc Graw Hill Book Co, 127-128.
23. J. A. Crawford. — A. E. C. D. 2034, 8 juin 1948.
24. Rosenblum et Tsai. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1947, **224**, 1278.
25. Rosenblum et Tsai. — *Journal des Recherches CNRS*, nº hors série, 1946, 16.
26. Powell, Occhialini, Livesy. — *Journ. Sc. Inst.*, 1946, **23**, 102.
27. K. B. Mather. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 486.
28. Geoffrion. — *Rev. of Sc. Inst.*, 1949, **20**, 638.
29. Powell et Occhialini. — *Nuclear Physics in Photographs*, Oxford Univ. Press, London, 1947.
30. Webb. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 511.
31. Yagoda. — *Radioactive measurements with nuclear emulsions*, Wiley and sons, N. York, 1949.
32. Jdanow. — *Journ. de Phys. Rad.*, 1935, **6**, 233; *Comptes rendus de l'Institut du Radium*, URSS, 1937, **3**, 7.
33. Blau. — *Zeit. f. Phys.*, 1925, **34**, 285.
34. Powell. — *Nature*, 1940, **145**, 155.
35. Shapiro. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 58.
36. Irène Curie (thèse). — *Ann. de Phys.*, 1925 [10], **3**, 333.

37. Tsien San Tsiang, Chastel, Faraggi, Vigneron. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1946, **223**, 571.
38. E. Cotton. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1947, **224**, 823.
39. Livingston et Holloway. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 18.
40. Mme P. Curie. — *Radioactivité*, Paris, 1935.
41. Chang et Coor. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1196.
42. Vigneron. — *Journ. Phys. Rad.*, 1949 [8], **10**, 305.
43. Faraggi. — *Journ. Phys. Rad.*, 1947 [7], **10**, 353.
44. Bunemann, Cranshaw et Harvey. — *Canad. Journ. of Research*, 1949, **27**, 191.
45. S. Rosenblum. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1929, **188**, 1401.
46. S. Rosenblum. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1929, **188**, 1549.
47. Gamow. — *Zeit. f. Phys.*, 1928, **51**, 204.
48. Gamow et Houtermans. — *Zeit. f. Phys.*, 1928, **52**, 496.
49. Gurney et Condon. — *Nature*, 1928, **122**, 439.
50. Gurney et Condon. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 127.
51. Gamow et Critchfield. — *Theory of atomic nucleus and nuclear energies*, Oxford, Clarendon Press, 1949
52. Rosenblum et Dupouy. — *Journ. Phys.*, 1933, **4**, 262.
53. Bothe. — *Zeit. f. Phys.*, 1935, **96**, 607.
54. Feather. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 88.
55. de Benedetti et Kerner. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 122.
56. Siegbahn et Slätis. — *Acta radiol. Sveridge*, 1946, **27**, 440.
57. Siegbahn et Slätis. — *Ark. f. Mat Ast. Fys.*, 1947, **34** A, 10.
58. Zajac, Broda et Feather. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 501.
59. Rona et Schmidt. — *Wien. Ber.*, 1928, **137**, 103.
60. I. Curie et Joliot. — *Journ. Chimie Phys.*, 1931, **28**, 201.
61. Chang. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1195.
62. Coche, Faraggi, Avignon, Haissinsky. — *Journ. Phys. Rad.*, 1949 [8], **10**, 312.
63. Hahn et Meitner. — *Phys. Zeit.*, 1918, 208.
64. Geiger. — *Zeit. f. Phys.*, 1928, **48**, 45.
65. Hahn et Von Grosse. — *Zeit. f. Phys.*, 1928, **50**, 1.
66. Meitner. — *Zeit. f. Phys.*, 1928, **50**, 15.
67. Rutherford. — *Radiations from radioactive substances*, Cambridge, 1930.
68. Gamow et Rosenblum. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1933, **197**, 1620.
69. Roy Ringo. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 942.
70. Bachelet et Bouissières. — *Journ. Phys. Rad.*, 1946 [8], **7**, 151.
71. Consigny (thèse). — Paris, Institut du Radium, 1928.
72. Tsien San Tsiang, Bachelet et Bouissières. — *Journ. Phys. et Rad.*, 1946 [8], **7**, 167.
73. Rosenblum et E. Cotton. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1948, **226**, 171.
74. Feather. — Classical Radioactivity 1940-1949, *Nucleonics*, 1949, **5**, 35.
75. Rosenblum, E. Cotton et Bouissières. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1949, **229**, 825.
76. Clark, Spencer, Palmer et Woodward. — *British Atom. Energ. Report.*, Br. 431.

77. Ghiorso, Hollander et Perlman. — *AECD*, 2232, 1948.
78. E. Haggstrom. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 144.
79. Seaborg et Perlman. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 636.
80. Studier. — *Plutonium Project report*, CP 3642, sept. 1946.
81. Teillac. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1949, **329**, 650.
82. Scharff, Goldhaber, Der Mateosian, Mc Keown, Sunyar. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 2 février 1950, H. 3, 18. *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 325.
83. Schuler et Gollnow. — *Naturwiss.*, 1934, **22**, 511.
84. Mattauch. — *Zeit. f. Phys.*, 1940, **117**, 250.
85. Rosenblum et Valadares. — *Comptes rendus Acad. Sciences*, 1950, **230**, 384.
86. Perlman, Ghiorso et Seaborg. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 44.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1304. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2323 — 6-1951.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EFFET KERR PRÉSENTÉ PAR LES SOLUTIONS DILUÉES DE MACROMOLÉCULES RIGIDES

Par H. BENOIT

Agrégé de l'Université.

SOMMAIRE. — Dans la première partie de ce travail nous étudions comment varie en fonction du temps la biréfringence d'une solution de macromolécules toutes identiques soumise à une impulsion électrique rectangulaire. Pour cela nous assimilons les molécules en suspension à de petits ellipsoïdes de révolution indéformables dont les axes, optiques, électriques et géométriques, sont confondus et nous supposons que l'on peut appliquer les lois générales du mouvement brownien. La fonction de répartition des orientations des axes de molécules obéit à l'équation générale de la diffusion et il suffit de l'intégrer en tenant compte de la présence du champ électrique pour obtenir la loi d'établissement de l'orientation, et en l'absence de champ de force pour le retour au désordre statistique. L'action du champ électrique sur la molécule peut se décomposer en deux termes, action sur un moment permanent, et création d'un moment induit. Avec ces hypothèses on peut calculer, de façon approchée, la répartition des orientations à chaque instant, puis passer de là à la biréfringence en traitant le problème optique comme un problème électrique (théorie quasi-statique). Cette étude fournit les résultats suivants :

1° La biréfringence disparaît exponentiellement avec un temps de relaxation 1/6 D (D étant la constante de diffusion de rotation des molécules) indépendant des conditions initiales.

2° La loi d'établissement du champ dépend de la nature du couple d'orientation et on peut déduire de l'étude de la courbe $\Delta n(t)$ le rapport entre les termes d'orientation résultant l'un de l'action du champ électrique sur le moment permanent et l'autre de la création d'un moment induit.

3° On retrouve pour t infini les formules classiques de l'effet Kerr en courant continu.

Nous étudions ensuite l'effet de la polydispersité, les modifications à apporter aux résultats quand d'autres couples sont responsables de l'orientation des molécules et enfin comment on peut généraliser la théorie aux liquides purs et aux gaz.

Dans une deuxième partie, nous décrivons l'appareil permettant d'enregistrer la courbe : biréfringence en fonction du temps. On envoie aux bornes d'un condensateur immergé dans la solution à étudier et placé entre nicols croisés une impulsion de tension rectangulaire. La lumière

passe que lorsque le milieu est biréfringent et le flux lumineux, proportionnel au sinus du carré de la biréfringence, est recueilli par une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons. Son courant photoélectrique amplifié est enregistré à l'aide d'un oscillographe cathodique. L'impulsion électrique est produite en coupant par un interrupteur mécanique d'un type spécial le courant continu d'un générateur. Elle est aussi reproduite sur l'écran de l'oscillographe à deux faisceaux. On peut donc photographier simultanément la tension aux bornes de la cuve et le courant photoélectrique pour une impulsion donnée. On étudie ensuite les différents procédés d'étalonnage et de contrôle permettant de vérifier l'appareil et d'apprécier la précision de la méthode.

La constante de Kerr du nitrobenzène mesurée avec ce dispositif est en bon accord avec les résultats obtenus antérieurement.

Nous avons étudié trois corps en solution dans l'eau : virus de la mosaïque du tabac, acide thymonucléique et bâtonnets de pentoxyde de vanadium. En solutions très diluées la biréfringence en régime permanent est proportionnelle au carré du champ électrique pour les champs faibles, pour les champs intenses la biréfringence croît moins vite que ne l'indique cette loi, ce qui s'explique par la saturation de l'orientation.

L'étude des régimes transitoires pour une préparation de virus de la mosaïque du tabac, photographiée au microscope électronique, montre qu'il ne possède pas de moment permanent et fournit, lorsqu'on tient compte de la polydispersité, une valeur de D en accord avec celle que l'on calcule grâce à la formule de Perrin.

L'acide thymonucléique ne porte pas de moment permanent et, en admettant qu'il est dispersé sous forme de filaments très minces, on peut calculer sa longueur et avoir une idée de sa polydispersité.

Enfin les sels de pentoxyde de vanadium ont un comportement anormal qui s'explique en admettant une floculation rapide de la solution.

INTRODUCTION

Pour obtenir la connaissance complète des propriétés physiques d'un fragment solide de matière, il conviendrait, en principe, de déterminer les positions relatives des noyaux atomiques qui la composent ainsi que la répartition des électrons qu'elle contient.

On sait que cela est possible dans le cas où le fragment se réduit à une molécule contenant un très petit nombre d'atomes. Mais dans le cas qui nous occupe ici, où la matière est dispersée en particules ou molécules dont les masses molaires peuvent atteindre plusieurs millions, nous sommes obligés de modérer notre ambition. Nous nous contentons de décrire la particule au moyen d'un certain nombre de paramètres que nous classons en deux catégories. Les premiers sont relatifs à sa description géométrique et pondérale (masse, forme et dimensions), tandis que les autres sont relatifs à sa structure interne

l'indice de réfraction moyen, constante diélectrique moyenne, anisotropie, etc.).

Pour déterminer ces paramètres, on a établi un certain nombre de méthodes d'investigation, et, parmi celles-ci, seule la biréfringence d'écoulement permet d'obtenir en une seule opération les deux catégories de données, c'est-à-dire d'une part une relation entre les grandeurs optiques dépendant de la structure du milieu, et, d'autre part, la constante de diffusion de rotation brownienne D qui, pour un solvant donné, ne dépend que de la forme et des dimensions des particules. Il était logique de chercher si la biréfringence électrique ou effet Kerr peut jouer un rôle comparable.

Rappelons d'abord brièvement en quoi consiste l'effet Kerr : Lorsqu'on soumet une substance à un champ électrique E constant, elle devient en général biréfringente et acquiert de ce fait les propriétés d'un cristal uniaxe dont l'axe optique serait parallèle à la direction du champ électrique appliqué. On caractérise la biréfringence ainsi provoquée dans le milieu par la différence Δn entre l'indice n_1 de la substance dans la direction du champ électrique et l'indice n_2 dans la direction perpendiculaire [10, 44, 46]. Cette biréfringence Δn est, en général, proportionnelle au carré du champ appliqué [8] et on la relie à l'intensité du champ électrique par l'une des constantes, B ou K, définies par les relations :

$$\frac{\Delta n}{E^2} = B\lambda = Kn \qquad (1)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée et n l'indice du milieu en l'absence du champ électrique.

Langevin [22] a fait de ce phénomène une théorie qui plus tard a été généralisée par Born [6] ; il a montré que cette biréfringence était due à l'orientation des molécules sous l'influence du champ électrique. L'orientation peut être provoquée, soit par un dipôle permanent porté par la molécule, soit par l'anisotropie électrique de celle-ci. Du fait de l'anisotropie le moment induit et le champ électrique ne sont pas parallèles, ce qui entraîne l'existence d'un couple d'orientation. Grâce à la théorie de Langevin on peut calculer, à partir de la constante B ou K, une relation entre les paramètres moléculaires de la substance étudiée quand il s'agit d'un liquide ou d'un gaz.

Cette théorie a été généralisée par Peterlin et Stuart [36] au cas des suspensions et l'on peut relier les grandeurs macromoléculaires à la biréfringence mesurée. On obtient ainsi une relation entre les grandeurs optiques et électriques des molécules, qui, combinée à d'autres relations de ce type, permet de les déterminer.

Mais, comme l'effet Kerr est un phénomène d'orientation moléculaire, son apparition et sa disparition ne sont pas instantanées et

présentent un certain « temps de relaxation » qui dépend de la taille et de la forme de la molécule, tout en étant indépendant des propriétés électriques de cette dernière [15, 47]. Ce temps de relaxation, lié à la constante de diffusion de rotation brownienne D des particules dissoutes, a été mesuré par différents auteurs [1. 15, 26, 37], le plus souvent en cherchant, comme dans l'étude des constantes diélectriques, soit la fréquence du courant alternatif pour laquelle l'effet Kerr disparaît, quand les molécules portent un moment permanent, soit la fréquence pour laquelle l'orientation devient constante, dans le cas où les molécules sont orientées par moment induit.

Nous voyons donc qu'en combinant les mesures en courant alternatif et continu, on obtient des résultats analogues à ceux que fournit la biréfringence d'écoulement. Mais ces mesures, aussi bien en champ alternatif que continu, présentent de sérieuses difficultés expérimentales. En effet toutes les suspensions sont plus ou moins conductrices et l'effet Joule ainsi que l'électrolyse sont souvent assez gênants pour empêcher toute mesure dans les champs électriques intenses nécessaires à l'observation commode de la biréfringence.

Nous nous sommes donc proposé de réaliser un dispositif qui, tout en rendant négligeable l'effet Joule, permette d'étudier en même temps la biréfringence en régime permanent et le temps de relaxation des particules dissoutes. Pour cela, on soumet le liquide à étudier, pendant un court intervalle de temps, à un champ électrique constant dont l'établissement et la disparition sont pratiquement instantanés. Au moment de l'application et de la suppression du champ, la biréfringence ne s'établit ni ne disparaît instantanément mais varie au cours du temps selon une loi que l'appareil permet de déterminer. La durée de l'impulsion est suffisamment longue pour que le régime permanent soit atteint, mais suffisamment courte (de l'ordre de 10^{-2} secondes dans nos expériences) pour que l'effet Joule n'amène pas de perturbations gênantes.

Pour interpréter les enregistrements obtenus, nous avons établi la loi d'apparition et de disparition de la biréfringence en nous basant sur la théorie générale de la diffusion brownienne. Ce calcul, qui fournit l'expression déjà connue de la biréfringence en régime permanent, permet en outre de déterminer, à partir des courbes expérimentales, la nature du couple d'orientation et la valeur de la constante de diffusion de rotation D des particules dissoutes.

En résumé, notre méthode permet de déterminer : 1° la biréfringence en régime permanent; 2° la nature du couple d'orientation ; 3° la constante de diffusion D des particules dissoutes.

Cette constante de diffusion de rotation est un élément important pour déterminer la forme et les dimensions des particules. En effet, on sait que si, par exemple, on peut assimiler les particules à des ellipsoïdes de révolution de volume v et d'allongement p et si nous

admettons que l'orientation de ces particules se fait par rotation autour de l'axe transverse, la constante D, qui a été calculée par F. Perrin [34] a pour valeur :

$$D = \frac{KT}{4\eta v}\frac{p^2}{p^4 - 1}\left[-1 + \frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}}\log\frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}}\right] \quad \text{si } p > 1 \qquad (2)$$

ou :

$$D = \frac{KT}{4\eta v}\frac{p^2}{1 - p^4}\left[1 + \frac{1 - 2p^2}{2p\sqrt{1 - p^2}}\operatorname{arctg}\frac{\sqrt{1 - p^2}}{p}\right]. \quad \text{si } p < 1 \qquad (3)$$

Dans ces formules η est la viscosité du milieu, K la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Si p est supérieur à quelques dizaines, on peut employer la formule approchée :

$$D = \frac{KT}{2\eta v}\frac{1}{p^2}(\log 2p - 0,5) \qquad (2')$$

et s'il est inférieur à quelques dixièmes :

$$D = \frac{KT}{2\eta v}p^2\left(1 + \frac{1}{p}\operatorname{arctg}\frac{1}{p}\right). \qquad (3')$$

Puisque D est une fonction connue de p et de v, en mesurant une autre grandeur telle que la viscosité intrinsèque, la constante de diffusion de translation, ou toute autre fonction de ces deux paramètres, on peut calculer p et v, dans la mesure bien entendu où les particules en suspension sont assimilables à des ellipsoïdes de révolution [41].

Pour appliquer notre méthode, il était nécessaire de vérifier qu'aussi bien la théorie que nous avons donnée que les formules de F. Perrin sont valables pour l'ordre de grandeur des particules qui nous intéressent. C'est pourquoi, nous avons consacré une partie de ce travail à comparer les valeurs de D mesurées par notre méthode et celles que l'on peut calculer à partir des formules de F. Perrin pour une particule dont on connaît *a priori* la forme et les dimensions, par exemple grâce à la photographie au microscope électronique. La substance que nous avons choisie pour cela est le virus de la mosaïque du tabac.

L'expérience nous ayant montré que la méthode est correctement établie, nous l'avons appliquée à l'étude d'autres substances telles qu'un acide thymonucléique et un sol de pentoxyde de vanadium. Les résultats obtenus nous permettent de penser que, conformément à nos prévisions, l'étude de l'effet Kerr dans les suspensions de molécules rigides constitue une méthode fructueuse pour la détermination des formes et structures macromoléculaires.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA BIRÉFRINGENCE

I. — Hypothèses fondamentales.

Nous voulons calculer comment varie au cours du temps la biréfringence d'un milieu soumis à une impulsion électrique rectangulaire [4]. Pour cela, nous sommes obligés de faire certaines hypothèses que nous allons grouper ici, afin de bien mettre en évidence le domaine de validité des calculs qui vont suivre.

a) Nous supposerons d'abord que les particules sont assez éloignées les unes des autres pour qu'on puisse les considérer comme isolées et négliger leurs interactions. En conséquence, il nous faudra toujours opérer sur des solutions très diluées et extrapoler à concentration nulle le résultat des mesures.

b) Nous supposerons que les particules sont toutes identiques, c'est-à-dire que la solution est monodispersée ; plus tard nous verrons comment les résultats obtenus se généralisent aux solutions polydispersées.

c) Nous assimilerons les molécules à de petits ellipsoïdes de révolution indéformables dont les axes géométriques, optiques et électriques coïncident. Ces ellipsoïdes seront caractérisés par leur volume v et leur allongement p (rapport de la longueur de l'axe de révolution à celle de l'axe transverse).

d) Enfin nous admettrons que l'on peut appliquer les lois générales du mouvement brownien. Cela entraîne que les forces d'inertie, tant des molécules que du solvant, soient négligées. Rocart [39] a montré, dans le cas de l'effet Kerr en courant alternatif, que l'introduction du moment d'inertie ne modifiait pas les résultats, et nous admettrons qu'il en est de même dans le cas que nous considérons.

Ces hypothèses étant posées, le problème se divise en deux parties : d'abord l'étude de la répartition des directions des axes des molécules, puis le problème optique du calcul de la biréfringence. Nous étudierons ces deux problèmes pour les macromolécules rigides ou les particules en suspension et nous verrons ensuite comment on généralise facilement les résultats au cas des liquides et des gaz.

II. — Etude de la fonction de répartition.

1. Expression générale de l'équation aux dérivées partielles. — a) *Introduction.* — Soit $(Oxyz)$ un trièdre de référence fixe dont l'axe Oz est parallèle à la direction du champ électrique appliqué. L'orientation d'une molécule est déterminée par l'angle θ de l'axe OZ de la molécule avec Oz et par l'angle φ des plans xOz et zOZ (fig. 1). Selon une méthode classique nous déterminerons l'orientation d'une molécule par un point de coordonnées θ et φ sur la sphère de rayon 1. L'état du milieu sera caractérisé par la fonction de répartition $f(\theta, \varphi, t)$, qui mesure la probabilité à l'instant t pour que la direction d'une molécule soit représentée par un point de coordonnées comprises entre θ et $(\theta + d\theta)$, φ et $(\varphi + d\varphi)$.

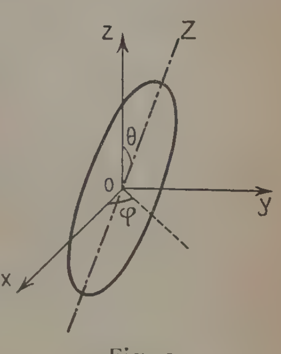


Fig. 1.

La fonction f satisfait à la condition :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \varphi, t) \sin \theta d\theta d\varphi = 1. \qquad (1)$$

En l'absence du champ d'orientation, toutes les directions des molécules sont également probables et $f = 1/4\pi$.

Puisque nous admettons que les molécules obéissent aux lois générales du mouvement brownien, f doit satisfaire à l'équation générale :

$$D\nabla^2 f + \operatorname{div} f\vec{c} = \frac{\partial f}{\partial t} \qquad (2)$$

où D est la constante de diffusion de rotation calculée par F. Perrin [34] pour les ellipsoïdes, et $\vec{c}$ la vitesse angulaire que prendraient, en l'absence du mouvement brownien, les molécules placées dans le champ d'orientation.

D'après les hypothèses générales de la diffusion, on peut écrire :

$$\vec{c} = \frac{\vec{\gamma}}{\zeta}$$

où $\vec{\gamma}$ est le couple d'orientation et ζ le coefficient de frottement hydrodynamique. D'autre part, on sait que :

$$D = \frac{KT}{\zeta}$$

(K constante de Boltzmann, T température absolue) et l'équation (2) peut être écrite sous la forme :

$$\nabla^2 f + \frac{1}{KT} \operatorname{div} f \vec{\gamma} = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}. \tag{2a}$$

Quand $\vec{\gamma}$ dérive d'un potentiel w ($\vec{\gamma} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, w$), l'équation (2a) devient :

$$\nabla^2 f + \frac{1}{KT} \operatorname{div} f\, \overrightarrow{\text{grad}}\, w = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}. \tag{2b}$$

Cette équation permet de déterminer f, pour des conditions aux limites imposées, et à partir de la valeur de l'énergie w que nous allons calculer maintenant.

b) *Calcul de l'énergie d'orientation.* — Nous assimilerons le solvant à un milieu continu, de constante diélectrique ε_0, dans lequel sont plongées des particules ellipsoïdales caractérisées par leurs constantes diélectriques principales ε_1 et ε_2. Maxwell [27] a trouvé que la polarisation P d'un tel ellipsoïde placé dans un champ uniforme a pour valeur :

$$P_i = v \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{4\pi + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} L_i} E = v g_i^0 E. \tag{3}$$

Dans cette formule i est égal à 1 ou 2 suivant que le champ électrique est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de révolution et L_i est un facteur de forme donné par :

$$\left.\begin{aligned} L_1 &= \frac{4\pi}{3}(1 - 2e) \\ L_2 &= \frac{4\pi}{3}(1 + e) \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

avec :

$$e = \frac{1}{4(p^2 - 1)} \left[2p^2 + 4 - \frac{3p}{\sqrt{p^2 - 1}} \log \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right] \quad \text{si } p > 1$$

ou :

$$e = \frac{1}{2(1 - p^2)} \left[-p^2 - 2 + \frac{3p}{\sqrt{1 - p^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p} \right] \quad \text{si } p < 1 \tag{3b}$$

Un ellipsoïde dénué de moment permanent et dont l'axe fait avec le champ électrique E un angle θ possède d'après l'équation (3) l'énergie :

$$w_1 = -\frac{1}{2} v (g_1^0 \cos^2\theta + g_2^0 \sin^2\theta) E^2. \tag{4}$$

Dans le cas où l'ellipsoïde porte en outre un moment permanent μ

qui, d'après les conditions de symétrie que nous nous sommes imposées, est nécessairement porté par l'axe de la molécule, il possède une énergie supplémentaire :

$$w_2 = \mathrm{E}\mu \cos \theta. \qquad (4a)$$

En général, les deux effets peuvent coexister, et, en admettant qu'ils sont indépendants, l'énergie potentielle d'orientation a pour valeur :

$$w = -\frac{1}{2} v(g_1^0 \cos^2 \theta + g_2^0 \sin^2 \theta)\mathrm{E}^2 + \mu \mathrm{E} \cos \theta. \qquad (4b)$$

Nous admettrons que w ne comporte pas de termes provenant d'autres causes d'orientation, termes dont nous essayerons de tenir compte plus tard.

c) *Equation aux dérivées partielles.* — Du fait de la symétrie de révolution, w ne dépend que de θ et nous poserons :

$$f(\varphi, \theta, t) = \frac{1}{4\pi} \rho(\theta, t), \qquad (5)$$

ρ est une nouvelle fonction de répartition, indépendante de φ et égale à 1 dans un milieu non orienté ; elle doit satisfaire à l'équation (2b) qui prend dans ce cas la forme explicite :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\mathrm{KT}}\left[\frac{\partial \rho}{\partial \theta}\frac{\partial w}{\partial \theta} + \frac{\rho}{\sin \theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin \theta \frac{\partial w}{\partial \theta}\right)\right] = \frac{1}{\mathrm{D}} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \qquad (6)$$

L'équation différentielle donnant la fonction de répartition s'obtiendra en substituant dans l'équation (6) l'expression de w donnée par l'équation (4b).

Nous prendrons $u = \cos \theta$ comme variable et nous poserons pour simplifier l'écriture :

$$p = \frac{\mathrm{E}\mu}{\mathrm{KT}}, \qquad q = v\frac{g_1^0 - g_2^0}{\mathrm{KT}} \mathrm{E}^2. \qquad (7)$$

L'équation différentielle cherchée prend la forme :

$$(1-u^2)\frac{\partial^2 \rho}{\partial u^2} - 2u\frac{\partial \rho}{\partial u} - (1-u^2)(p+qu) + \rho[2pu + q(3u^2-1)] = \frac{1}{\mathrm{D}}\frac{\partial \rho}{\partial t} \qquad (8)$$

§ 2. Etude de la fonction de répartition dans le régime transitoire qui suit l'établissement du champ. — Nous prenons comme origine des temps l'instant où le champ électrique E est établi. La répartition $\rho(\theta, t)$ à un instant quelconque est la solution de l'équation (8) telle que :

$$\rho(u, t) = 1 \quad \text{pour } t = 0. \qquad (9)$$

Nous cherchons une expression approchée de ρ sous la forme d'un développement de fonctions sphériques en posant :

$$\rho(u, t) = \sum_n a_n(t) \mathrm{P}_n(u). \qquad (10)$$

Dans cette expression $P_n(u)$ est le polynôme de Legendre d'ordre n et a_n une fonction inconnue de t seulement.

La condition initiale (9) devient dans ces conditions :

$$\rho(u, 0) = \sum_n a_n(0) P_n(u) \tag{11}$$

ce qui entraîne pour les fonctions $a_n(0)$ les conditions :

$$a_n(0) = 0 \qquad \text{pour } n \neq 0 \qquad \text{et} \qquad a_0(0) = 1. \tag{12}$$

Il reste à déterminer les fonctions $a_n(t)$ satisfaisant à la condition initiale (12). Pour cela, nous portons la valeur (10) de ρ dans l'équation (8) et nous obtenons :

$$\left.\begin{aligned} \sum_n a_n(t)[-n(n+1)P_n - (1-u^2)P'_n(p+qu) + P_n(2pu + (3u^2-1)q)] \\ = \frac{1}{D}\sum_n \frac{da_n}{dt} P_n \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

A l'aide des relations de récurrence :

$$\left.\begin{aligned} 2(n+1)uP_n &= (n+1)P_n + nP_{n-1} \\ (1-u^2)P'_n &= nP_{n-1} - nuP_n \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

on peut éliminer u du premier membre de l'équation (13) et écrire :

$$\left.\begin{aligned} \sum_n a_n\Big[-(n+1)P_n - p\frac{n(n-1)}{2n+1}P_{n-1} + p\frac{(n+1)(n+2)}{2n+1}P_{n+1} \\ + q\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{(2n+1)(2n+3)}P_{n+2} - q\frac{n(n-1)(n-2)}{4n^2-1}P_{n-2} \\ - q\left(\frac{n^2(n-1)}{4n^2-1} - \frac{(n+1)^2(n+3)}{(2n+1)(2n+3)} + 1\right)P_n\Big] = \frac{1}{D}\sum_n \frac{da_n}{dt}P_n \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Selon une méthode connue, multiplions les deux membres de cette équation par P_m et intégrons de -1 à $+1$ par rapport à u ; nous obtenons la relation générale de récurrence :

$$\left.\begin{aligned} -a_m\left[m(m+1) + q\left(1 + \frac{m^2(m-1)}{4m^2-1} - \frac{(m+1)^2(m+3)}{(2m+1)(2m+3)}\right)\right] \\ + a_{m-1}p\frac{m(m+1)}{2m-1} - a_{m+1}p\frac{m(m+1)}{2m+3} + a_{m-2}q\frac{m(m^2-1)}{(2m-3)(2m-1)} \\ - a_{m+2}q\frac{m(m+1)(m+2)}{(2m+3)(2m+5)} = \frac{1}{D}\frac{da_m}{dt} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Nous limiterons ici notre développement aux trois premiers termes car, ainsi que nous le verrons plus loin, ce sont les seuls qui entrent dans le calcul de la biréfringence. On trouve, en faisant $m = 0, 1, 2$ dans l'équation (16) :

$$\left.\begin{aligned}&\frac{da_0}{dt}=0\\&\frac{1}{D}\frac{da_1}{dt}=2pa_0-2a_1\left(1-\frac{q}{5}\right)-\frac{5}{2}pa_2-\frac{6}{35}qa_3\\&\frac{1}{D}\frac{da_2}{dt}=2qa_0+2pa_1-2a_2\left(3-\frac{q}{7}\right)-\frac{6}{7}pa_3-\frac{8}{21}qa_4\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

Si nous supposons p et q petits, ce qui revient à admettre que l'énergie d'orientation est petite devant l'énergie d'agitation thermique, on peut négliger les termes en a_3 et a_4 qui sont des infiniment petits d'ordre supérieur par rapport à a_0, a_1 et a_2. Grâce à cette approximation, et en tenant compte des conditions initiales (12), on trouve finalement :

$$\left.\begin{aligned}&a_0=1\\&a_1=p\left[1+\frac{2q}{15}-\frac{p^2}{15}-\left(1+\frac{q}{10}-\frac{p^2}{20}\right)e^{-r_1Dt}+\left(\frac{p^2}{60}-\frac{q}{30}\right)e^{-r_2Dt}\right]\\&a_2=\frac{p^2}{3}+\frac{q}{3}-\frac{p^4}{45}+\frac{q^2}{63}+\frac{19}{315}qp^2-p^2\left(\frac{1}{2}+\frac{q}{28}\right)e^{-r_1Dt}\\&\quad+\left(\frac{p^2}{6}-\frac{q}{3}+\frac{p^4}{45}-\frac{q^2}{63}-\frac{31}{1\,260}qp^2\right)e^{-r_2Dt}\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

avec :

$$r_1=2-\frac{2q}{5}+\frac{p^2}{5}\qquad r_2=6-\frac{2q}{7}-\frac{p^2}{5}\qquad(19)$$

La fonction $\rho(u, t)$ est donc définie entièrement au moyen des expressions (10), (18) et (19).

Si dans l'expression trouvée pour $\rho(u, t)$ on fait tendre t vers l'infini, on trouve la répartition en régime permanent :

$$\rho(u,\infty)=1+p\left(1+\frac{2q}{15}-\frac{p^2}{15}\right)P_1(u)+\left(\frac{p^2}{3}+\frac{q}{3}+\frac{19}{315}qp^2\right)P_2(u)\ldots\quad(20)$$

Ce résultat peut être obtenu directement par la méthode de Boltzmann.

§ 3. — Etude de la fonction de répartition dans le régime transitoire qui suit la disparition du champ. — La fonction de répartition en l'absence de champ d'orientation satisfait l'équation (8) dans laquelle on a fait $w=0$, c'est-à-dire :

$$(1-u^2)\frac{\partial^2\rho}{\partial u^2}-2u\frac{\partial\rho}{\partial u}=\frac{1}{D}\frac{\partial\rho}{\partial t}.\quad(21)$$

La condition imposée est que, à l'instant $t=0$, les molécules soient réparties selon une loi donnée $\rho(u, 0)$.

Il n'est pas nécessaire de supposer que $\rho(u, 0)$ est la fonction (20).

En effet on peut toujours exprimer $\rho(u, 0)$ par un développement en polynômes de Legendre :

$$\rho(u, 0) = \sum_n c_n P_n(u) \tag{22}$$

où les c_n sont calculés par la formule :

$$c_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^{+1} \rho(u, 0) P_n(u) du \tag{23}$$

la condition initiale étant mise sous la forme (22) l'équation (21) s'intègre immédiatement et la solution cherchée s'écrit :

$$\rho(u, t) = \sum_n c_n e^{-n(n+1)Dt} P_n(u). \tag{24}$$

Insistons sur le fait que ce résultat est très général et ne dépend pas de la façon dont a été provoquée la répartition initiale. En particulier il n'est pas nécessaire de supposer qu'à l'instant initial l'équilibre statistique était préalablement établi.

*
* *

En conclusion la fonction de répartition $\rho(u, t)$ correspondant à une impulsion électrique rectangulaire est définie par l'ensemble des équations (10), (18), (19) et (24). Les trois premières sont relatives au régime transitoire puis au régime permanent qui suit l'établissement du champ, la dernière au régime transitoire qui suit la disparition du champ. Il faut rappeler que les formules (18), (19) et (20) ne sont valables que lorsque $\frac{w}{KT}$ est petit.

III. — Etude de la biréfringence.

§ 1. Expression générale de la biréfringence. — Nous connaissons maintenant la fonction f ou ρ à chaque instant ; elle peut être mise sous la forme d'un développement en polynômes de Legendre :

$$f = \Sigma X_n P_n(u), \tag{25}$$

les X_n étant, soit des constantes, soit des fonctions du temps que l'on peut calculer à l'aide des formules (18), (19), (20) ou (24).

Il s'agit de calculer la biréfringence du milieu et pour cela nous utiliserons la théorie quasi-statique de la lumière, telle qu'elle a été développée par Lord Rayleigh [38] et utilisée par Peterlin et

Stuart [36] pour la biréfringence d'écoulement et l'effet Kerr en courant continu. Nous assimilerons le solvant à un milieu continu d'indice n_0 et nous supposerons qu'il ne devient pas biréfringent sous l'influence du champ électrique [1]. Nous supposerons que les molécules sont petites devant la longueur d'onde de la lumière utilisée et nous les caractériserons par leurs indices principaux n_1 et n_2.

Leurs polarisabilités optiques sont, dans ces conditions, données par les mêmes formules que les polarisabilités électriques, c'est-à-dire par les formules (3) dans lesquelles on remplace ε_0, ε_1 et ε_2 par n_0^2, n_1^2, n_2^2, et nous appellerons g_1 et g_2, au lieu de g_1^0 et g_2^0, les facteurs correspondant au problème optique.

Si la position d'une molécule par rapport au trièdre $Oxyz$ est caractérisée par les angles θ et φ, la projection sur Oz de la polarisation induite par un champ électrique E_z parallèle à Oz a pour valeur :

$$P_z = v(g_1 \cos^2\theta + g_2 \sin^2\theta)E_z. \qquad (26)$$

De même, la projection P_x sur Ox de la polarisation correspondant à un champ E_x a pour valeur :

$$P_x = v[g_1 \sin^2\theta \cos^2\varphi + g_2(\cos^2\varphi \cos^2\theta + \sin^2\varphi)]E_x. \qquad (26')$$

Supposons maintenant qu'une onde lumineuse polarisée rectilignement, soit suivant la direction Ox, soit suivant la direction Oz, et à laquelle correspond le champ électrique E_x ou E_z, traverse le milieu alors qu'il est orienté. Elle rencontre les molécules ayant des orientations qui sont décrites par la fonction de répartition f. Nous pouvons donc, en appliquant la formule :

$$n^2E = E + 4\pi P,$$

calculer les indices n_z et n_x dans les deux directions Oz et Ox :

$$\left.\begin{aligned} n_z^2 &= n_0^2 + 4\pi N v \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f(g_1\cos^2\theta + g_2\sin^2\theta)\sin\theta d\theta d\varphi \\ n_x^2 &= n_0^2 + 4\pi N v \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f[g_1\sin^2\theta\sin^2\varphi \\ &\qquad + g_2(\cos^2\theta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi)]\sin\theta d\theta d\varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

N étant le nombre de molécules par unité de volume, ou :

$$\left.\begin{aligned} n_z^2 &= n_0^2 + 4\pi N v g_2 + 2\pi N v(g_1 - g_2)\int_{-1}^{+1}\rho u^2 du \\ n_x^2 &= n_0^2 + 4\pi N v g_2 + \pi N v(g_1 - g_2)\int_{-1}^{+1}\rho(1 - u^2)du. \end{aligned}\right\} \qquad (27')$$

(1) Quand il n'en est pas ainsi, la biréfringence du solvant est en général faible devant celle des particules dissoutes ; on peut alors appliquer, sans commettre d'erreur, la règle d'additivité et déduire de la biréfringence mesurée celle qu'acquiert le solvant placé dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour calculer les deux intégrales qui figurent au second membre de ces expressions, nous nous rappellerons que ρ est mis sous la forme générale (23) et que d'autre part :

$$\left.\begin{aligned} u^2 &= \frac{2}{3}(P_0 + P_2) \\ 1 - u^2 &= \frac{1}{3}(P_0 - 2P_2). \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

En substituant ces valeurs dans les intégrales et en mettant en évidence la biréfringence $\Delta n = n_z - n_x$, on trouve finalement :

$$n\Delta n = \frac{2\pi}{5} Nv(g_1 - g_2)\frac{X_2}{X_0}. \qquad (29)$$

Comme le produit Nv est égal à la concentration en volume c, on peut introduire une biréfringence spécifique (Peterlin et Stuart [36]) indépendante de la concentration :

$$\frac{1}{c}\frac{\Delta n}{n} = \frac{2\pi}{5}\frac{1}{n^2}(g_1 - g_2)\frac{X_2}{X_0}. \qquad (29')$$

Pour expliciter les résultats nous posons :

$$P = \frac{\mu^2}{K^2T^2} \qquad Q = \frac{v(g_1^0 - g_2^0)}{KT}$$

et nous obtenons les valeurs suivantes de la biréfringence :

a) Pendant le régime transitoire qui suit l'établissement du champ :

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\Delta n}{n} = \frac{2\pi}{15}(g_1 - g_2)\frac{1}{n^2}\Big\{ & E^2\Big[P + Q - \frac{3}{2}Pe^{-r_1Dt} + \Big(\frac{P}{2} - Q\Big)e^{-r_2Dt}\Big] \\ & + E^4\Big[\frac{Q^2}{21} - \frac{P^2}{15} + \frac{19}{105}PQ - \frac{3}{28}PQe^{-r_1Dt} \\ & + \Big(\frac{P^2}{15} - \frac{Q^2}{21} - \frac{31}{420}PQ\Big)e^{-r_2Dt}\Big]\Big\} \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

avec :

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= 2 + E^2\Big(\frac{P}{5} - \frac{2Q}{5}\Big) \\ r_2 &= 6 - E^2\Big(\frac{P}{5} + \frac{2Q}{7}\Big) \end{aligned}\right\} \qquad (30')$$

b) en régime permanent :

$$\frac{1}{c}\frac{\Delta n}{n} = \frac{2\pi}{15}\frac{g_1 - g_2}{n^2}E^2\Big\{P + Q + E^2\Big(\frac{Q^2}{21} - \frac{P^2}{15} + \frac{19}{105}PQ\Big)\Big\}. \qquad (31)$$

c) Pendant le régime transitoire qui suit la disparition du champ :

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-6Dt} \qquad (32)$$

où Δn_0 représente la biréfringence du milieu au temps $t = 0$.

Si nous admettons qu'au moment où on supprime le champ la biréfringence est représentée par la formule (32), on remplacera Δn_0 par la valeur tirée de l'équation (31). Ces expressions contiennent les deux premiers termes du développement de ρ en fonction de E^2. En général, dans les champs électriques faibles, il est tout à fait inutile de conserver les termes en E^4 et on peut prendre pour r_1 et r_2 les valeurs 2 et 6.

§ 2. **Discussion des résultats.** — a) *Cas du régime permanent.* — Nous ne nous étendrons pas sur les résultats obtenus en régime permanent car ils sont classiques, mais nous ferons deux remarques qui pourront nous être utiles dans la suite :

1) Une solution de particules ellipsoïdales isotropes et sans moment permanent, d'indice n et de constante diélectrique ε, peut présenter de la biréfringence dès que ε et n sont différents de ε_0 et n_0. En effet, dans ce cas, le coefficient $(g_1 - g_2)(g_1^0 - g_2^0)$ est différent de zéro dès que l'allongement p est différent de 1. Cette biréfringence est due au fait que, dans une cavité ellipsoïdale, le moment induit et le moment permanent ne sont pas colinéaires, ce qui crée un couple d'orientation. Cette particularité se retrouve dans la biréfringence d'écoulement d'ellipsoïdes isotropes qui, elle aussi, n'est pas nulle dans ce cas.

2) Quand les molécules dissoutes sont dipolaires, il peut arriver que le terme relatif au dipôle permanent et celui dû au dipôle induit soient égaux et de signe contraire ; dans ce cas la biréfringence est nulle (Voir § 1, *c*, l'étude de ce cas au moment de l'établissement du champ). C'est un cas tout à fait particulier et en général le terme relatif au couple du dipôle est prépondérant et le terme dû au moment induit n'est qu'une correction. Cela justifie, dans une certaine mesure, l'approximation que nous avons faite en supposant que la présence du dipôle n'influait pas sur la polarisation de l'ellipsoïde. Le moment permanent μ que nous avons introduit diffère d'ailleurs du moment μ_0 de la particule prise isolément hors du solvant.

b) *Etude du régime transitoire suivant la disparition du champ.* — La formule que nous avons établie :

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-6\mathfrak{D}t} \tag{32}$$

est tout à fait générale, car elle est indépendante de la nature du couple d'orientation et est valable même quand la répartition initiale ne correspond pas à un état stationnaire. Sa validité n'est liée qu'à l'exactitude de l'équation générale du mouvement brownien sans champ de forces et sa vérification sera une justification de l'usage de cette loi. Nous retrouvons d'ailleurs là un résultat déjà donné par Peterlin [35] dans le cas de l'orientation par le champ hydrodynamique.

La connaissance de la courbe expérimentale $\Delta n(t)$ nous permet de déterminer la constante de diffusion de rotation D de la substance étudiée si elle est monodispersée, même quand on ne connaît pas la valeur de Δn_0. C'est une méthode directe de détermination de D. On peut la rapprocher de la biréfringence d'écoulement qui permet, elle aussi, de déterminer D en étudiant la pente à l'origine de la courbe : position des lignes neutres en fonction du gradient.

c) *Etude du régime transitoire suivant le moment où on applique le champ.* — Cette étude est plus compliquée car l'allure des courbes $\Delta n(t)$ dépend de l'intensité du champ appliqué E et de la valeur relative des paramètres P et Q. On peut montrer sur des exemples particuliers que dans l'expression (30) on peut se contenter des premiers termes du développement de Δn en fonction de E, ce qui

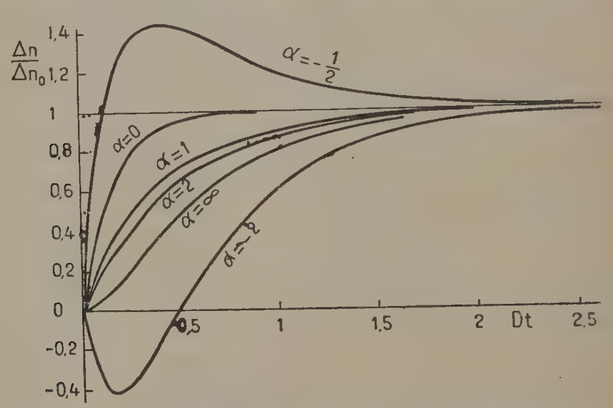


Fig. 2. — Courbes d'établissement de la biréfringence pour différentes valeurs de α.

revient à négliger les termes en E^4 et à admettre pour r_1 et r_2 les valeurs 2 et 6. L'erreur faite ainsi est toujours inférieure à 10 o/o même quand $\left(\frac{\mu^2}{K^2T^2} + \frac{g_1^0 - g_0^2}{KT}\right)E^2$ est égal à 1, ce qui est une valeur déjà à la limite du domaine de validité de l'équation (30).

Dans ce cas simplifié et cependant suffisamment approché :

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = 1 - \frac{3\alpha}{2(\alpha+1)} e^{-2Dt} + \frac{\alpha - 2}{2(\alpha+1)} e^{-6Dt}. \qquad (33)$$

Dans cette expression $\alpha = \frac{P}{Q}$, α pouvant être positif ou négatif puisque $P\left(P = \frac{\mu^2}{K^2T^2}\right)$ est toujours positif et $Q\left(Q = \frac{g_2^0 - g_2^0}{KT}\right)$ a un signe quelconque.

Sur la figure 2 nous avons représenté, en fonction du produit Dt, les valeurs de $\frac{\Delta n}{\Delta n_0}$ pour différentes valeurs de α.

Quand α est positif, c'est-à-dire quand le moment induit et le moment dipolaire tendent à orienter les molécules dans la même direction, on voit que, plus α est grand, plus le régime permanent s'établit lentement. Deux cas particuliers sont intéressants :

1° $\alpha = 0$ ($P = 0$). La molécule ne porte pas de moment permanent et l'orientation n'est due qu'au moment induit. L'équation (33) devient dans ce cas :

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = 1 - e^{-6Dt} \qquad (34)$$

et la courbe représentative est symétrique de la courbe de disparition de la biréfringence (32).

2° Quand $\alpha \to \infty$ ($Q = 0$), l'orientation n'est due qu'au moment permanent et :

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = 1 - \frac{3}{2} e^{-2Dt} - \frac{1}{2} e^{-6Dt}. \qquad (35)$$

La courbe représentative est tangente à l'axe des t pour $t = 0$.

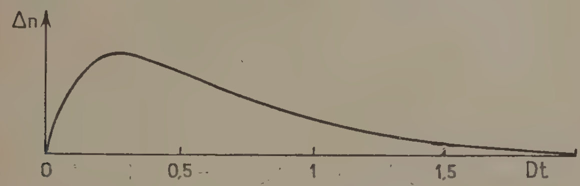


Fig. 3. — Apparition de la biréfringence quand $\alpha = -1$.

Quand α est négatif les effets du moment induit et du moment permanent sont contraires. Il s'ensuit que la biréfringence passe par un minimum puis change de signe, ou bien passe par un maximum, selon que le moment induit ou le moment permanent l'emporte.

Quand $P = -Q$ ($\alpha = -1$), la théorie fait prévoir un phénomène d'allure paradoxale : Le milieu est biréfringent dans le régime transitoire suivant l'apparition du champ, alors qu'il ne l'est pas en régime permanent et quand on coupe le champ (fig. 3). Cela provient évidemment du fait que l'orientation due au moment induit s'établit avant celle due au moment permanent.

On voit d'après ces courbes que l'on peut évaluer les influences relatives du moment permanent et du moment induit dans l'effet Kerr. En particulier on peut calculer α en mesurant la pente m de la tangente à l'origine aux courbes $\frac{\Delta n}{\Delta n_0}(t)$ par la relation :

$$\frac{1}{D} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta n}{\Delta n_0}\right)_{t=0} = \frac{m}{D} = \frac{6}{\alpha + 1}. \qquad (36)$$

Dès que α est différent de zéro, la courbe d'établissement de la biréfringence diffère de la courbe de disparition.

IV. — Remarques générales.

§ 1. Extension de la théorie aux autres modes d'orientation par le champ électrique. — Nous avons admis jusqu'à maintenant que l'orientation était due à la présence d'un moment permanent ou induit. C'est ce qu'on appelle communément l'effet Kerr. Mais dans les solutions macromoléculaires conductrices le champ électrique peut produire une orientation par des mécanismes différents, comme nous allons le voir dans un instant. Nous rappellerons tout d'abord que l'équation (32) est indépendante de la cause qui produit l'orientation. Elle est en particulier valable pour les phénomènes que nous allons étudier dans ce paragraphe, et l'expérience permet toujours de déterminer D par l'étude de la disparition du champ. Nous n'aurons donc à étudier que le cas du régime transitoire suivant l'apparition du champ ainsi que celui du régime permanent. Nous examinerons successivement les effets dus à l'électrophorèse et à la différence de conductibilité entre solvant et soluté.

a) *Cas de l'électrophorèse.* — Quand les particules sont chargées, elles se déplacent dans le solvant avec une vitesse constante proportionnelle au champ. Si la résultante des forces dues à l'action du champ électrique sur la molécule est appliquée au centre de gravité, le problème est analogue à celui de la sédimentation dans un champ de forces constant. Aucun couple ne s'exerce sur la molécule et il n'y a en général pas d'orientation du milieu. Les calculs de F. Perrin [34] montrent cependant que, dans les régions à forts gradients de concentration, la dépendance entre le mouvement brownien de translation et le mouvement brownien de rotation entraîne une faible anisotropie. Dans le cas qui nous intéresse cette biréfringence ne pourrait se manifester que dans le voisinage immédiat des électrodes et semble n'avoir aucune importance pratique.

Si au contraire la résultante de l'action du champ électrique E sur la charge apparente totale e de la molécule a son point d'application à une distance a du centre de gravité, au mouvement de translation envisagé plus haut se superpose un mouvement de rotation dû au couple $\gamma = ae\text{E} \sin \theta$. L'énergie d'orientation est la même que celle que produit le moment permanent $\mu = ae$. Les formules (30) et (31) sont encore utilisables en posant cette fois :

$$\text{Q} = 0 \qquad\qquad \text{P} = \frac{a^2e^2}{\text{K}^2\text{T}^2}.$$

L'établissement de la biréfringence se fait suivant la loi (35) et la biréfringence en courant continu, qui a d'ailleurs été calculée par W. Kuhn [21], est proportionnelle au carré du champ. Ce résultat est

en contradiction avec la loi qu'admet W. Heller [17], suivant laquelle la biréfringence serait proportionnelle au champ électrique appliqué. Pour être complet il conviendrait de tenir compte de l'effet du champ électrique sur la couche double, mais nos connaissances à ce sujet sont encore trop limitées pour qu'on puisse donner un traitement quantitatif de ce phénomène (5, 17, 18).

b) *Cas où il y a différence de conductibilité entre soluté et solvant.* — Si des ellipsoïdes de conductibilités principales σ_1 et σ_2 dépourvus de charge et de moment permanent sont dispersés dans un liquide de conductibilité σ_0, ils s'orientent sous l'action d'un champ électrique. Cela tient à l'existence d'une charge induite non uniforme sur la surface de l'ellipsoïde. Pour calculer l'énergie d'orientation il suffit de remarquer que la recherche de la fonction potentielle dont dérive le champ électrique est formellement identique à celle qui correspond au cas d'un ellipsoïde de constantes diélectriques principales ε_1 et ε_2 plongé dans un milieu de constante diélectrique ε_0 ; il suffit de remplacer ε_0, ε_1 et ε_2 par σ_0, σ_1 et σ_2. Or nous avons déjà traité ce cas qui est celui de l'orientation par moment induit et les formules (30) et (31) sont valables en posant cette fois :

$$P = 0 \qquad\qquad Q = v\,\frac{g_1^\sigma - g_2^\sigma}{KT}.$$

g_1^σ et g_2^σ sont analogues aux g^0 calculés à partir des formules (3) et on les obtient en remplaçant dans ces formules ε_0, ε_1 et ε_2 par σ_0, σ_1 et σ_2. Remarquons que, par analogie avec le cas de l'orientation par moment induit, il y a encore orientation quand la molécule est isotrope et que p est différent de 1. On voit que la courbe d'établissement de la biréfringence est représentée par la formule (34) et est symétrique de la courbe de disparition.

§ 2. **Remarques sur la polydispersité.** — Jusqu'à présent nous avons supposé, conformément aux hypothèses énoncées, que les molécules étaient toutes identiques. Nous allons étudier, tout en conservant ces hypothèses, les modifications à apporter aux résultats acquis lorsque les molécules en solution sont d'espèces différentes, ce qui est souvent le cas. C'est un problème analogue à celui qui a été traité par Sadron (40) dans le cas de la biréfringence d'écoulement et par Peterlin et Stuart [36] dans celui de l'effet Kerr en courant continu.

Supposons que nous ayons m espèces de molécules dans la solution, chaque espèce étant composée de N_j molécules par unité de volume, caractérisées par leur volume v_j, leur allongement p_j et leurs facteurs optiques et électriques g_{ij} et g''_{ij}. Conformément à nos hypothèses générales, chaque espèce j se comporte comme si elle était seule, ce qui permet de définir sa fonction de répartition f_j à un

instant donné. En appliquant les formules (27) on peut écrire les relations :

$$\left.\begin{aligned} n_z^2 &= n_0^2 + 4\pi\sum_j N_j v_j \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f_j(g_{1j}\cos^2\theta + g_{2j}\sin^2\theta)\sin\theta d\theta d\varphi \\ n_x^2 &= n_0^2 + 4\pi\sum_j N_j v_j \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f_j[g_{1j}\sin^2\theta\cos^2\varphi \\ &\qquad + g_{2j}(\sin^2\theta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi)]\sin\theta d\theta d\varphi \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Si maintenant nous appelons Δn_j la biréfringence provoquée dans la solution par l'espèce j, la biréfringence du milieu est représentée par la formule :

$$n\Delta n = \sum_j n_j \Delta n_j \quad (38)$$

où n_j est l'indice de la solution quand elle ne contient que l'espèce j. Puisque les concentrations sont toujours faibles on peut écrire :

$$\Delta n = \sum_j \Delta n_j. \quad (38')$$

A cette approximation, la biréfringence d'une solution est égale à la somme des biréfringences de ses constituants quel que soit l'instant considéré. L'effet Kerr, pour les champs faibles, reste proportionnel à E^2 comme pour les solutions monodispersées, et son étude ne peut pas fournir de renseignements sur la polydispersité. Par contre, à la disparition du champ, on obtient des différences intéressantes. Appelons en effet Δn_{0j} la biréfringence en courant continu relative à l'espèce j, et D_j la constante de diffusion correspondante, on a dans ce cas :

$$\Delta n = \sum_j \Delta n_{0j} e^{-6D_j t}. \quad (39)$$

La courbe représentative n'étant plus une exponentielle, comme c'était le cas pour une solution monodispersée, l'étude de la courbe expérimentale permet de voir si le milieu est mono ou polydispersé.

On montre que la constante de diffusion la plus petite peut être déterminée à partir de l'exponentielle par laquelle on peut remplacer la courbe expérimentale au voisinage de son asymptote pour t infini. La détermination de la constante de diffusion la plus grande se présente de façon plus compliquée, mais il est toujours possible d'en donner l'ordre de grandeur.

§ 3. Extension de la théorie aux liquides purs et aux gaz. — Il est aisé de transformer les formules établies pour les macromolécules en solution afin de les rendre applicables aux liquides et aux gaz. Nous

admettons comme précédemment que les molécules ont les symétries d'un ellipsoïde de révolution et nous les caractériserons par leurs polarisabilités principales, optiques et électriques α_1, α_2, α_1^0, α_2^0. Nous supposerons aussi que leur axe de révolution caractérisé par l'indice 1 porte un moment permanent de valeur μ_0. Quand cet axe fait avec le champ électrique un angle θ, l'énergie de la molécule se met sous la forme :

$$W = -\frac{1}{2}(\alpha_1^0 \cos^2\theta + \alpha_2^0 \sin^2\theta)F^2 + \mu_0 F \cos\theta. \qquad (40)$$

F, contrairement à ce qui se passe dans les solutions étendues, n'est plus ici le champ appliqué mais le « champ interne » régnant dans la substance étudiée.

La formule (40) est identique à la formule (4), ce qui nous permet d'écrire directement la fonction de répartition à un instant quelconque, en posant dans les formules (19), (20) et (24) :

$$p = \frac{F\mu_0}{KT} \qquad q = \frac{\alpha_1^0 - \alpha_2^0}{KT} F^2. \qquad (41)$$

Pour calculer la biréfringence, il faut faire une hypothèse sur la valeur du champ interne. Si on admet la formule de Clausius-Mosotti : $F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$, et si on pose :

$$P = \frac{\mu_0^2}{K^2T^2} \qquad Q = \frac{\alpha_1^0 - \alpha_2^0}{KT}$$

on trouve pour la valeur de la biréfringence au moment de l'établissement du champ :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{2\pi}{3} N \frac{(n^2+2)^2}{n^2} \frac{(\varepsilon+2)^2}{9} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{45} E^2 \Big\{ P + Q - \frac{3}{2} P e^{-r_1 Dt} + \left(\frac{P}{2} - Q\right) e^{-r_2 Dt}$$
$$+ E^2 \left[\frac{Q^2}{21} - \frac{P^2}{15} + \frac{19}{105} PQ - \frac{3}{28} PQ e^{-r_1 Dt} + \left(\frac{P^2}{15} - \frac{Q^2}{21} - \frac{31}{420} PQ\right) e^{-r_2 Dt}\right] \Big\}$$

avec :

$$r_1 = 2 + E^2 \frac{(\varepsilon+2)^2}{9} \left(\frac{P}{5} - \frac{2Q}{5}\right)$$

$$r_2 = 6 - E^2 \frac{(\varepsilon+2)^2}{9} \left(\frac{P}{5} + \frac{2Q}{7}\right)$$

La biréfringence en régime permanent et à la disparition du champ électrique se déduit de cette formule par la même méthode que dans la première partie.

Si au lieu d'utiliser le champ interne de Clausius-Mosotti on utilise la théorie d'Onsager [30] dans la forme que lui a donnée Oster [33]

pour l'appliquer à l'effet Kerr, il faut remplacer dans les formules précédentes μ_0 par $\mu = \frac{2\varepsilon + 1}{3\varepsilon + n^2} \frac{n^2 + 2}{4} \mu_0$, le facteur $\frac{(\varepsilon + 2)^2}{9}$ par $\left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\right)^2$ et le terme $\frac{(n^2 + 2)^2}{n^2}$ par $\frac{27n^2}{2n^4 + 1}$. Ces formules ne sont évidemment applicables que si la molécule est sensiblement sphérique ; dans le cas général, il faudra tenir compte de l'effet de sa forme et utiliser les formules (3), (3*a*) et (3*b*) pour calculer le champ interne.

DEUXIÈME PARTIE

APPAREIL ET MÉTHODE DE MESURE

I. — Principe et description.

§ **1. Principe.** — Pour appliquer la théorie précédente, nous avons réalisé un montage permettant de mesurer, en fonction du temps, la biréfringence d'un milieu soumis à une impulsion électrique rectangulaire. Ce montage [3] est comparable, au moins dans son principe, à celui de W. Kaye et R. Devaney [20] : un faisceau de lumière

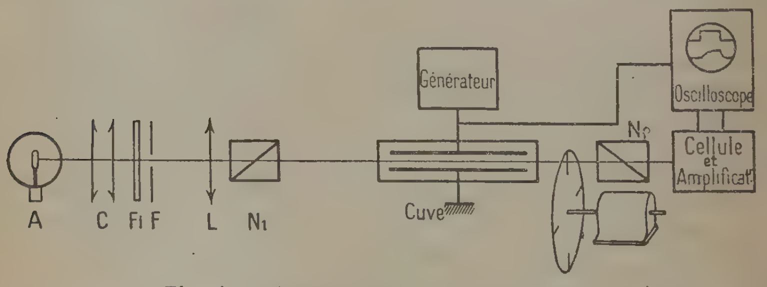


Fig. 4. — Schéma général de l'appareil.
A, source lumineuse ; C, condensateur ; F, fente ; L, lentille collimatrice.

monochromatique, rectilignement polarisée par un nicol N_1 (fig. 4), se propage parallèlement à la surface de deux électrodes planes et parallèles immergées dans le liquide à étudier. A la sortie de la cuve, le faisceau traverse un deuxième nicol N_2, et si la direction du plan de polarisation de la lumière incidente fait un angle de 45° avec la direction du champ électrique, l'intensité du faisceau transmis est donnée par la relation :

$$I = KI_0 \sin^2 \pi \frac{l\Delta n}{\lambda} \qquad (1)$$

où I_0 représente l'intensité du faisceau à la sortie du polariseur, λ la longueur d'onde de la lumière utilisée, l la longueur des électrodes, Δn la biréfringence du milieu, et K un facteur plus petit que l'unité provenant des pertes de lumière par absorption et par réflexion. La valeur de I est mesurée au moyen d'une cellule photoélectrique dont le courant anodique est enregistré, après amplification, par un oscillographe cathodique, comportant un deuxième faisceau qui permet d'enregistrer la tension aux bornes de la cuve. L'écran de l'oscillographe enregistre ainsi simultanément deux courbes, dont l'une représente l'impulsion électrique et l'autre la biréfringence du milieu. Nous allons maintenant considérer en détail et successivement les différentes parties du montage, à savoir :

1) le dispositif optique et la cuve de Kerr,
2) le générateur d'impulsion,
3) le dispositif d'enregistrement.

§ 2. **Dispositif optique et cuve de Kerr.** — Le montage est classique (fig. 4) : la source lumineuse A est, suivant les cas, soit une lampe à vapeur de mercure (Philips Philora), soit une lampe pointolite. Ces lampes sont alimentées par une batterie d'accumulateurs et sont mises en service 1/4 d'heure avant le début des mesures, de façon à obtenir une intensité lumineuse constante. Un jeu de filtres F_i permet d'isoler la raie ou la région du spectre que l'on veut utiliser.

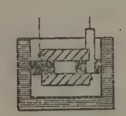




Fig. 5. — Cuve de Kerr.

Une lentille collimatrice L donne une image éloignée de la fente F sur la face de sortie de la cuve de Kerr. Le faisceau présente ainsi une légère convergence et, tant que les dimensions de l'image de la fente sont inférieures à la distance entre les électrodes, ces dernières constituent la pupille de sortie. On évite ainsi, sans diaphragme supplémentaire, les réflexions sur les faces internes des électrodes.

Pour étalonner l'appareil avant et après chaque série de mesures, on dispose entre la cuve et le nicol analyseur un disque tournant percé de fentes radiales et actionné par un moteur synchrone. On peut ainsi produire de brèves impulsions lumineuses à une cadence déterminée.

Le nicol analyseur est monté sur une alidade permettant de mesurer 1/10 de degré.

La cuve de Kerr est formée d'une pièce de verre taillée en U (fig. 5), ayant 11 cm. de longueur et dont les extrémités sont rodées

plan parallèle. Sur ces extrémités, on colle deux lamelles couvre-objet exemptes de biréfringence, soit avec de la gélatine pour les solvants organiques, soit avec une colle à base de caoutchouc pour l'eau et les solutions salines. La cuve est fermée par un couvercle percé de trous pour permettre le passage des fils de connexion des électrodes. Celles-ci sont constituées par deux lames épaisses en acier inoxydable, optiquement planes, de 10 cm. de longueur, 20 mm. de largeur et 8 mm. d'épaisseur. L'une d'entre elles est posée directement sur le fond de la cuve tandis que l'autre est maintenue rigoureusement parallèle à la première par des cales en verre découpées dans une lame à faces parallèles dont l'épaisseur, connue à 10^{-2} mm. près, peut varier entre 0,2 et 5 mm. Les fils de connexion sont en nickel pur et celui qui relie l'électrode inférieure passe à travers un tube de verre fin. L'ensemble ainsi réalisé se démonte facilement, ce qui est indispensable, car entre chaque mesure il est nécessaire de nettoyer avec soin la cuve et les électrodes.

Enfin un support à vis calantes permet de régler la position de la cuve par rapport au faisceau lumineux..

§ 3. **Générateur d'impulsions**. — Les solutions que nous voulons étudier présentant des temps de relaxation de l'ordre de 10^{-3} secondes, il faut utiliser des impulsions ayant des durées de 10^{-2} secondes environ pour atteindre le régime permanent. Il faut en outre que le

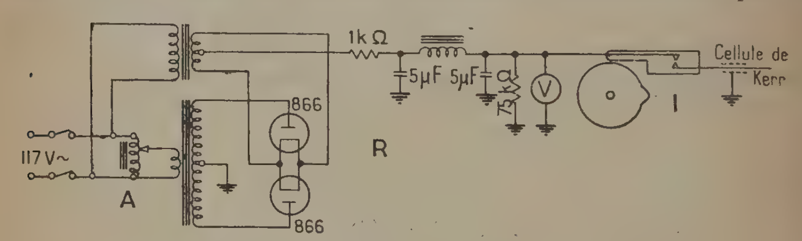


Fig. 6. — Générateur d'impulsion.
A, autotransformateur ; R, redresseur ; I, interrupteur.

temps d'établissement et de disparition du champ électrique soit très petit devant le temps de relaxation, c'est-à-dire qu'il soit au maximum de 10^{-6} secondes. Cet ensemble de conditions nous a fait abandonner l'idée d'un générateur à tubes électroniques et nous avons utilisé un interrupteur mécanique I (fig. 6) mettant la cuve de Kerr en contact avec une source de tension constante. Cette source est, soit un potentiomètre branché aux bornes d'une batterie d'accumulateurs, pour les tensions inférieures à 200 volts, soit un redresseur classique à lampes à vapeur de mercure R. Un autotransformateur A placé dans le primaire du transformateur haute tension permet

de faire varier la tension redressée entre 0 et 2,5 kV avec un débit maximum de 500 milliampères.

Pour que l'interrupteur mécanique fonctionne de façon stable et dans les conditions requises, il est constitué essentiellement par deux barres de cuivre recuit enfermées dans une enceinte où règne un vide poussé. Ces barres peuvent être amenées en contact par flexion d'une pièce de verre solidaire de l'une d'entre elles. Cette opération se fait au moyen d'une came convenablement calculée, entraînée par un moteur électrique qui ne tourne que pendant le temps nécessaire pour produire une impulsion unique.

La capacité du dernier condensateur de filtrage de la source de tension est assez élevée et sa résistance interne assez faible pour que l'établissement du champ se fasse en un temps bien inférieur aux 10^{-6} secondes demandées. Par contre, à la rupture du contact, la cuve de Kerr, qui a une capacité C et une résistance R, se décharge avec la constante de temps CR qui peut être trop élevée. On la diminue en éliminant toutes les capacités parasites des circuits et, si cela ne suffit pas, en shuntant la cuve avec une résistance supplémentaire de façon à diminuer R. Grâce à ces précautions, le dispositif satisfait toujours aux conditions imposées.

4. Dispositif d'enregistrement. — La cellule photoélectrique est une cellule à multiplicateur d'électrons (R. C. A. 1 P 28) (fig. 7). Elle est suivie d'un amplificateur symétrique à courant continu et à large bande passante dont la sortie est branchée directement à l'une des

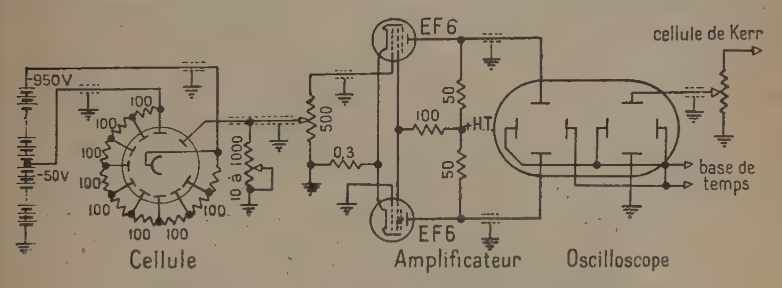


Fig. 7. — Dispositif d'enregistrement
(Les résistances sont exprimées en kilo-ohms).

paires de plaques de déviation verticale de l'oscillographe. L'autre paire est branchée à la cuve de Kerr par l'intermédiaire d'un potentiomètre étalonné. Les deux paires de plaques de déflection horizontale sont alimentées par une base de temps synchronisée sur une fréquence connue multiple de la fréquence du secteur.

On enregistre les oscillogrammes par photographie. Pour obtenir

des images aussi nettes que possible, on allume les spots pendant une durée un peu supérieure à celle de l'impulsion. Au repos, ils sont éteints par une tension négative appliquée aux grilles de commande du tube cathodique, et un relais, commandé par le moteur qui actionne l'interrupteur du générateur d'impulsions, supprime cette polarisation au moment de la mesure.

La figure 8 montre une photographie obtenue avec une solution d'acide thymonucléique à 0,025 o/o dans l'eau distillée. La partie supérieure du cliché représente l'impulsion électrique qui correspond à un champ de 200 volts par centimètre, tandis que la partie inférieure représente la réponse de la cellule photoélectrique. La vitesse de balayage est de 1 cm. par $5.4.10^{-3}$ secondes.

Pour assurer la bonne marche de l'appareil et éviter des déviations parasites sur les oscillogrammes, il est essentiel de blinder tous les fils de connexion, ainsi que la cellule et l'amplificateur. Il faut en outre disposer les éléments du montage de façon à éviter les couplages gênants, en particulier les courants induits par le générateur d'impulsions sur le dispositif d'enregistrement.

II. — Etude du régime permanent.

§ 1. Principe de la méthode. — Il est possible de déduire de δ, déviation verticale du spot en régime permanent, la biréfringence du milieu. En effet, nous avons montré que l'intensité I du faisceau lumineux qu'enregistre la cellule photoélectrique a pour valeur :

$$I = KI_0 \sin^2 \pi \frac{l\Delta n}{\lambda} . \tag{1}$$

D'autre part, en l'absence du champ électrique, si le nicol analyseur a tourné d'un angle φ à partir de la position d'extinction, l'intensité du faisceau lumineux est donnée par la formule :

$$I' = KI_0 \sin^2 \varphi . \tag{2}$$

On voit que pour la valeur φ_0 de φ telle que $I = I'$ on a :

$$\frac{\varphi_0}{\pi} = l \frac{\Delta n}{\lambda} . \tag{3}$$

Cette relation, indépendante de K et de I_0, nous suggère une méthode rapide pour mesurer la biréfringence d'une substance et cela de la façon suivante :

Quand la cuve est remplie, et en l'absence du champ électrique, on intercale le disque tournant (voir fig. 4) sur le trajet du faisceau lumineux. En faisant tourner le nicol analyseur on voit apparaître sur

l'écran de l'oscillographe des impulsions que l'on photographie pour différentes valeurs de l'angle φ. La figure 9 représente un cliché obtenu en superposant les oscillogrammes correspondant à quatre valeurs de φ (1). On trace ensuite une courbe d'étalonnage en portant en abscisses les angles φ, et en ordonnées, à une échelle arbitraire, les déviations δ' correspondantes.

On établit ensuite le champ électrique et on photographie les courbes obtenues pour différentes valeurs de la tension appliquee aux bornes de la cuve. On mesure les déviations δ correspondant au régime permanent et, en reportant ces valeurs sur le graphique d'étalonnage, on a immédiatement les valeurs de φ_0 correspondantes, puis à partir de la formule (3) la biréfringence Δn du milieu. Remarquons qu'il est nécessaire de tracer la courbe d'étalonnage $\delta' = f(\varphi)$ pour chaque série de mesures, car les facteurs qui interviennent dans la détermination de cette courbe (intensité de la source, transparence du milieu, facteur d'amplification de l'enregistreur) varient d'une expérience à l'autre. En pratique, nous encadrons chaque série de mesures entre deux étalonnages, ce qui nous permet de vérifier qu'aucun de ces facteurs n'a varié pendant l'expérience.

Pour pouvoir déterminer la constante de Kerr du milieu à partir de la biréfringence mesurée, il faut connaître en outre la valeur du champ électrique appliqué. Quand le milieu est très résistant, il suffit de lire la tension continue fournie par le générateur sur le voltmètre de la figure 6.

Dans le cas des liquides conducteurs, ce procédé introduit une erreur provenant de ce que la tension instantanée aux bornes de la cuve est inférieure à la tension en circuit ouvert. Dans ces conditions, il faut mesurer la hauteur de l'impulsion électrique enregistrée par l'oscillographe et reporter cette valeur sur une courbe d'étalonnage tracée une fois pour toutes.

Connaissant φ_0 et le champ électrique appliqué E, on calcule la constante de Kerr par la formule :

$$B = \frac{\varphi_0}{\pi} \frac{1}{l E^2} \cdot \qquad (4)$$

Dans cette formule l n'est pas la longueur des électrodes, mais cette longueur corrigée pour tenir compte de la forme du champ électrique à leurs extrémités. Chaumont [8] donne pour cette longueur l'expression :

$$l = l_0 + \frac{a}{\pi}\left[1 + \frac{d}{a} \log\left(1 + \frac{a}{d}\right)\right] \qquad (5)$$

dans laquelle l_0 est la longueur des électrodes, a leur distance et d leur épaisseur.

(1) L'emploi d'un disque tournant permet de ne pas fatiguer la cellule par une illumination prolongée et de mesurer facilement les déviations verticales δ' correspondant aux intensités I' de la formule (3).

Le montage permet de mesurer des différences de chemin optique de l'ordre de 5.10^{-4} λ. Il est donc un peu moins sensible que les montages polarimétriques habituels dans lesquels il est nécessaire d'établir le champ excitateur (alternatif ou continu) pendant un temps assez considérable, ce qui introduit des perturbations dues à l'effet Joule que nous éliminons ici.

Dans nos expériences, la précision, qui est limitée par la finesse du spot, ne peut être supérieure à 5 o/o.

§ 2. **Vérification de la méthode à l'aide du nitrobenzène.** — Pour nous assurer de la validité de la méthode, nous avons étudié la biréfringence en régime permanent du nitrobenzène, l'un des corps dont la constante de Kerr est le mieux connue.

L'échantillon que nous avons étudié a été distillé deux fois et filtré sur carbone actif. Il a, à 20°, un indice $n_D = 1{,}5512$ pour $\lambda = 546$ mμ.

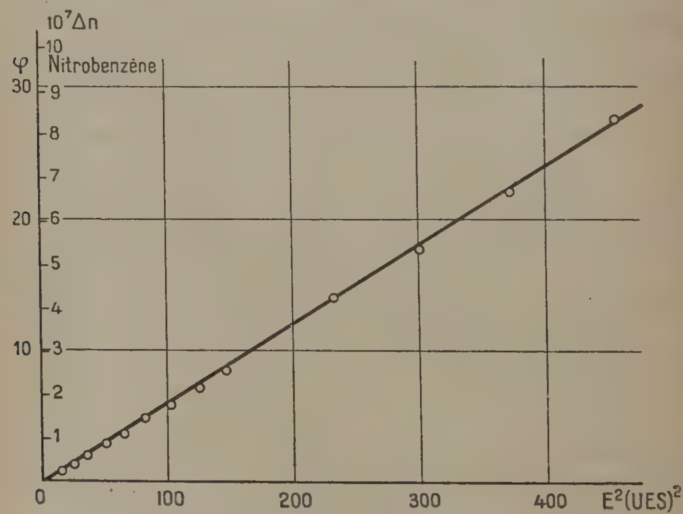


Fig. 10. — Biréfringence du nitrobenzène en fonction du carré du champ électrique.

Les mesures ont été faites à 22° C en utilisant comme source lumineuse la raie verte du mercure ($\lambda = 546$ mμ), la distance des électrodes étant de 3,31 mm. La figure 10 représente la droite φ ou Δn en fonction de E^2, E étant exprimé en u. e. s. c. g. s. On calcule à partir de cette courbe une constante de Kerr :

$$B = (3{,}30 \pm 0{,}1)\ 10^{-5} \text{ c. g. s.}$$

On peut ramener cette constante à 20° C en utilisant les résultats de G. Szivessy [45] et on trouve alors :

$$B = (3{,}40 \pm 0{,}1)\ 10^{-5}\ \text{c. g. s.}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle de R. Möller [28] qui trouve dans les mêmes conditions une valeur de B égale à $3{,}46 \cdot 10^{-5}$. Il faut noter cependant que les valeurs données par les différents expérimentateurs présentent des écarts considérables suivant le soin apporté à la purification du produit ; ces valeurs sont comprises, pour les mesures les plus récentes, entre $2{,}49 \cdot 10^{-5}$ (W. Illberg [19]) et $3{,}86 \cdot 10^{-5}$ (F. Hehlgans [16]).

Comme nous n'avons pris aucune précaution spéciale, l'accord que nous obtenons est excellent et tendrait peut-être à montrer que la méthode par impulsions électriques isolées est beaucoup moins perturbée par la conductibilité du corps étudié que les méthodes statiques en courant continu ou alternatif.

III. — Etude des régimes transitoires.

§ 1. **Principe.** — Dans la partie théorique, nous avons montré que la courbe $\Delta n(t)$ permet de déterminer la constante de diffusion de rotation des particules, ainsi que la nature du couple d'orientation. Or si la déviation verticale du spot δ est proportionnelle à l'intensité du faisceau lumineux, on a :

$$\delta = KI = c \sin^2 \pi l \frac{\Delta n}{\lambda} \tag{6}$$

soit, pour les biréfringences faibles :

$$\delta = c' \Delta n^2. \tag{6'}$$

Si de plus le balayage est linéaire, les courbes obtenues représentent Δn^2 en fonction du temps. Il est donc facile de les comparer aux courbes théoriques de la figure 2 (Ire partie, formules (32) et (33)) et de déterminer ainsi les paramètres D et α relatifs à la substance étudiée.

§ 2. **Vérification de l'appareil.** — Pour appliquer la méthode dont nous venons de donner le principe, il est essentiel de vérifier que δ est proportionnel à Δn^2 et que les abscisses sont proportionnelles au temps.

a) *Etude des déviations horizontales.* — Il existe de nombreux procédés pour vérifier qu'une base de temps est linéaire. Le plus

simple consiste à relier les plaques de déflection verticale de l'oscillographe à une source de tension de fréquence 10 à 20 fois supérieure à la fréquence de balayage. Si les points où la sinusoïde obtenue coupe l'axe des t sont équidistants, le balayage est linéaire. Nous avons constaté que c'était effectivement le cas dans notre dispositif, sauf à l'extrémité de la trajectoire du spot où l'écran de l'oscillographe est convexe.

Pour mesurer la fréquence de balayage, on alimente avec la même base de temps un deuxième tube cathodique dont les plaques de déflection verticale sont attaquées par la tension alternative du réseau. Grâce à un potentiomètre de synchronisation, on maintient la fréquence de balayage et celle du réseau dans un rapport simple. On sait alors exactement le temps que met le spot pour parcourir tout l'écran et, en admettant que la durée de son retour est négligeable, on peut calculer sa vitesse.

b) *Etude des déviations verticales.* — On vérifie que les déviations verticales sont proportionnelles à l'intensité du faisceau lumineux en utilisant le dispositif d'étalonnage à disque tournant employé dans

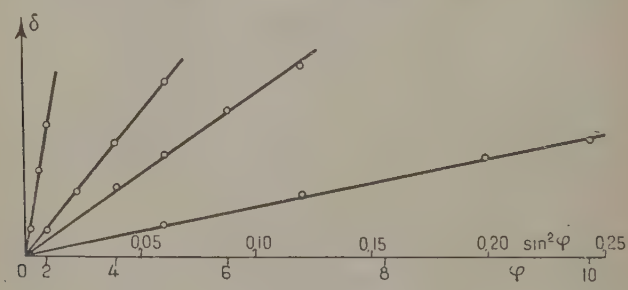


Fig. 11. — Etalonnage de l'appareil pour l'étude des régimes transitoires.

l'étude du régime permanent et en vérifiant que les déviations obtenues sont proportionnelles à $\sin^2 \varphi$. C'est ce que montre la figure 11 où l'on porte ces déviations en ordonnées et $\sin^2 \varphi$ en abscisses.

D'autre part, pour ne pas introduire d'erreurs dans l'étude des régimes transitoires, le système enregistreur doit avoir un temps de relaxation beaucoup plus petit que celui des substances étudiées qui, comme nous l'avons déjà vu, est de l'ordre de 10^{-3} secondes. Pour le vérifier, on envoie sur la cellule photoélectrique des impulsions lumineuses rectangulaires et on étudie les oscillogrammes obtenus. On obtient ces impulsions, soit en hachant un faisceau lumineux très fin avec un disque tournant à grande vitesse, soit en étudiant l'effet Kerr d'une substance à temps de relaxation très petit (inférieur à 10^{-8} secondes), comme le nitrobenzène par exemple. Dans le premier

cas, on observe l'oscillogramme en déclenchant le balayage par le phénomène étudié, tandis que dans le deuxième on compare sur les clichés relatifs à une mesure de l'effet Kerr du nitrobenzène, la forme de l'impulsion électrique et celle de la réponse de la cellule photoélectrique. Ces deux procédés, sensiblement équivalents, permettent de mettre en évidence le temps de relaxation de l'appareil quand il est supérieur à 10^{-6} secondes.

En faisant ces mesures, on vérifie qu'avec une résistance R de 10 000 ohms dans le circuit de la dernière anode du multiplicateur d'électrons, la constante de temps de l'enregistreur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} secondes. Mais pour augmenter la sensibilité de l'appareil, il y a avantage à augmenter la valeur de cette résistance, ce qui augmente aussi la constante de temps de l'appareil. Il faut donc trouver, pour chaque substance, la valeur optimum de R, qui dépend de l'ordre de grandeur du temps de relaxation de la substance étudiée et de la sensibilité requise.

§ 3. Procédés de mesure. — Maintenant que nous savons que les oscillogrammes obtenus représentent Δn^2 en fonction du temps, il est facile de déterminer la constante de diffusion de rotation D et le paramètre α relatif à la substance quand elle est monodispersée. Pour cela on étudie successivement la partie de l'oscillogramme correspondant à la disparition du champ et celle qui correspond à son apparition.

1) *Disparition du champ.* — La courbe tracée par le spot a pour équation :

$$y = \left(\frac{\Delta n}{\Delta n_0}\right)^2 = e^{-12Dt}. \tag{7}$$

Pour mesurer D, on trace une fois pour toutes sur du papier millimétré transparent les courbes exponentielles $y = e^{-\frac{t}{a}}$ pour différentes valeurs de a. On cherche alors celle de ces courbes qui se superpose à la courbe expérimentale, ce qui permet de déterminer a. Connaissant a et la vitesse de balayage, on calcule le temps de relaxation 1/12 D, puis la constante de diffusion de rotation D de la substance étudiée.

2) *Apparition du champ.* — La courbe est représentée par la formule :

$$y = \left(\frac{\Delta n}{\Delta n_0}\right)^2 \left[1 - \frac{3\alpha}{2(\alpha+1)} e^{-2Dt} + \frac{\alpha-2}{2(\alpha+1)} e^{-6Dt}\right]^2. \tag{8}$$

A partir de la valeur de D trouvée précédemment, on trace les courbes représentatives de cette fonction pour différentes valeurs de α et on cherche celles qui coïncident avec la courbe expérimentale.

Il est préférable d'utiliser cette méthode plutôt que de calculer D

et α à partir d'une fraction de la courbe. On augmente ainsi la précision, mais comme celle-ci dépend de l'ordre de grandeur de ces paramètres et de la vitesse de balayage, il est difficile de la chiffrer numériquement et il faudra l'évaluer dans chaque cas particulier : en moyenne, dans nos expériences, elle est de l'ordre de 10 o/o. La théorie montre et l'expérience confirme que, quel que soit α, les courbes représentant Δn^2 en fonction de t, relatives à l'établissement et à la disparition de la biréfringence, ne sont pas superposables. C'est ce qu'avaient observé W. Kaye et R. Devaney [20] sans pouvoir d'ailleurs l'expliquer.

Remarquons enfin que, pour les substances polydispersées, la discussion est plus compliquée ; elle dépend du type de polydispersité et nous verrons, dans les cas particuliers que nous allons étudier, les renseignements que l'on peut déduire de l'étude de ces courbes.

TROISIÈME PARTIE

MESURES

I. — Introduction.

Avec l'installation que nous venons de décrire, nous avons procédé à l'étude de trois corps différents : virus de la mosaïque du tabac, acide thymonucléique et pentoxyde de vanadium. Ces trois substances, dont les suspensions ont été simultanément étudiées par d'autres méthodes physicochimiques au Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire de Strasbourg, ont été examinées avec des préoccupations différentes.

1) *Le virus de la mosaïque du tabac* est un bâtonnet dont les dimensions sont faciles à déterminer à l'aide du microscope électronique [31, 24]. Divers auteurs [25, 32] l'ont utilisé comme modèle pour vérifier l'exactitude des lois théoriques de la viscosité intrinsèque, de la diffusion de translation, de la vitesse de sédimentation et de la dissymétrie de la lumière diffusée. De plus, sa constante de diffusion de rotation brownienne a été mesurée par Donnet [11] au moyen de la biréfringence d'écoulement [35]. Il a trouvé que, là encore, la constante de diffusion de rotation brownienne mesurée est en excellent accord avec la valeur calculée en utilisant les formules de F. Perrin [34], où l'on porte les dimensions obtenues au microscope électronique.

Nous nous sommes donc servi à notre tour de ce corps pour véri-

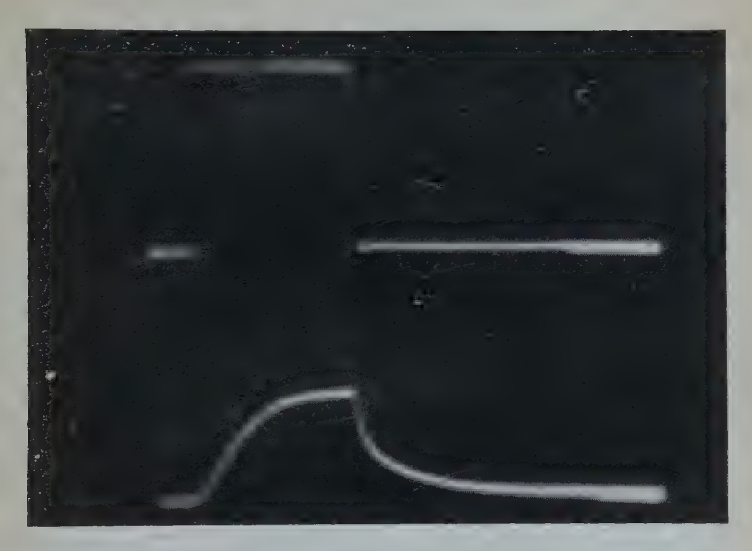


Fig. 8. — Oscillogramme de mesure. Partie supérieure : tension aux bornes de la cuve. Partie inférieure : courant photoélectrique.

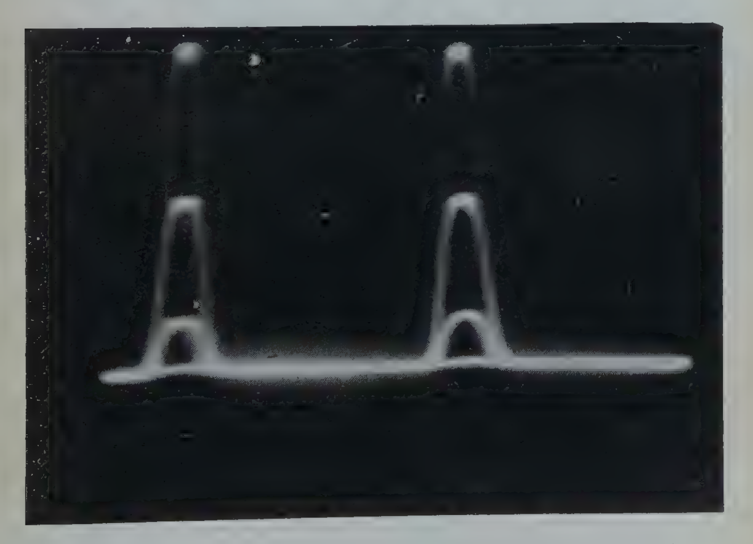


Fig. 9. — Oscillogramme d'étalonnage de l'appareil.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

fier dans ce cas particulier la validité de la théorie et de la méthode données ci-dessus.

2) *L'acide thymonucléique.* — On admet que cet acide, ou acide désoxyribonucléique est formé à l'état solide par un empilement de tétranucléotides (W. T. Astbury [29]) dont la base aurait 100 Å² de surface. De plus, l'ensemble des propriétés physicochimiques de cet acide conduit à supposer que, dans l'eau distillée et les solutions tamponnées de pH moyen, cette substance est dispersée sous forme de bâtonnets très longs et très minces [29]. On se trouve probablement en présence d'une dispersion de particules rigides allongées de longueur variable mais d'épaisseur constante. Cette épaisseur (de l'ordre de 10 Å) étant très faible, l'emploi du microscope électronique est impraticable pour mesurer leurs longueurs.

Nous nous sommes proposé d'appliquer la méthode dont la valeur a été vérifiée sur les solutions de virus de la mosaïque du tabac à la détermination de la longueur des bâtonnets dans la préparation utilisée et d'évaluer les limites entre lesquelles elle peut varier.

3) *Sols de pentoxyde de vanadium.* — Le sol de V_2O_5 utilisé a été étudié au microscope électronique [48]. On se trouve donc dans un cas analogue à celui du virus de la mosaïque du tabac, mais avec une complication supplémentaire due à la coloration de la solution et à son manque de stabilité. La constante de diffusion de rotation de cette substance a été mesurée par biréfringence d'écoulement et on a trouvé des résultats en desaccord avec la valeur que permet de calculer la formule de Perrin [34]. Nos résultats, eux aussi, ont montré un désaccord considérable auquel il reste à trouver une raison.

II. — Le virus de la mosaïque du tabac.

§ 1. Introduction. — L'effet Kerr du virus de la mosaïque du tabac a été mis en évidence par Bawden et ses collaborateurs [2], puis Lauffer et Stanley [23, 24] ont mesuré sa valeur en régime permanent. Nous avons repris ces expériences pour étudier la biréfringence aussi bien en régime permanent que dans les régimes transitoires suivant l'apparition et la disparition du champ électrique. La suspension que nous avons étudiée a été préparée par G. Oster [32] et sa concentration a été mesurée par dosage de l'azote. Donnet [11], qui l'a étudiée au microscope électronique, a vérifié que le virus est dispersé en bâtonnets dont l'épaisseur constante est égale à 15 mμ mais dont la longueur, sans doute à cause de l'âge de la préparation, n'est pas constante et varie autour d'une valeur moyenne égale à 280 mμ. L'auteur a d'ailleurs pu établir la courbe de répartition des longueurs que nous reproduisons sur la figure 12.

Le virus était dispersé dans l'eau distillée pour que le liquide ait une conductibilité aussi faible que possible. Les mesures ont été faites, suivant les cas, à des températures pouvant varier entre 15° et 18° C. La source lumineuse utilisée était une lampe pointolite sans filtres. L'emploi de lumière blanche au lieu de lumière monochromatique ne présente en effet aucun inconvénient pour l'étude de la forme des courbes obtenues dans les régimes transitoires. En régime permanent, par contre, ce procédé introduit une incertitude sur la valeur de la biréfringence mais, comme il augmente considérablement la sensibilité du montage, l'inconvénient cité se trouve largement compensé. C'est ainsi que nous avons pu étudier sans difficultés des solutions de concentrations de l'ordre de 0,003 o/o. Dans ces expériences, la distance entre les électrodes était de 3,36 mm. et les tensions utilisées variaient entre 0 et 200 volts ; la vitesse de balayage pouvait varier, suivant les cas, entre 5.10^4 et 2.10^3 cm./seconde.

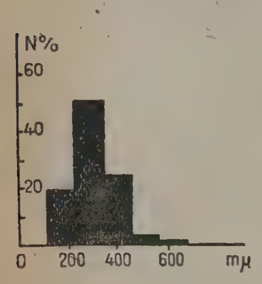


Fig. 12. — Répartition des longueurs des particules de virus de la mosaïque du tabac en solution.

§ 2. Etude des régimes transitoires. — a) *Comparaison des courbes obtenues au moment de l'apparition et de la disparition du champ.* — Pour comparer ces courbes, nous transformons les ordonnées de façon à obtenir Δn et non pas Δn^2 en fonction du temps. Cette trans-

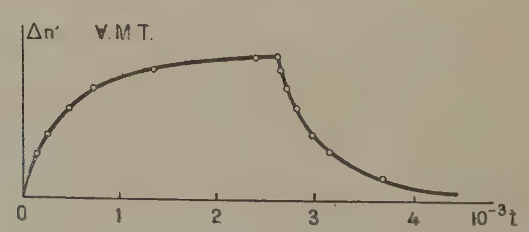


Fig. 13. — Valeurs expérimentales de la biréfringence en fonction du temps.

formation faite, on voit (cf. fig. 13) que la courbe d'apparition de la biréfringence est superposable à la courbe de disparition. En utilisant les résultats de la première partie, on en conclut immédiatement que le paramètre α est nul, c'est-à-dire que le *virus de la mosaïque du tabac ne porte pas de moment permanent*, qu'il n'est pas orienté par

électrophorèse et que, par conséquent, l'énergie d'orientation est de la forme :

$$W = A \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta$$

quand le bâtonnet fait avec le champ électrique un angle θ.

b) *Etude de la courbe de disparition de la biréfringence. Mesure de* D. — Les courbes expérimentales ne sont pas des exponentielles, ce que nous expliquerons par la polydispersité de la solution. Pourtant, on peut, en première approximation, chercher la courbe exponentielle qui s'en rapproche le plus et calculer ainsi une valeur expérimentale approchée de la constante de diffusion de rotation D. On trouve ainsi une valeur comprise entre 450 et 500 sec^{-1}, indépendante de la concentration entre 0,03 o/o et 0,003 o/o. Or nous pouvons comparer cette valeur à celle que l'on calcule en utilisant, soit la formule de Perrin [34] relative aux ellipsoïdes, soit celle de Burgers [7] relative aux bâtonnets, dans lesquelles on porte les dimensions tirées de l'examen au microscope électronique. Dans le cas envisagé, ces deux formules sont équivalentes et conduisent à la valeur $D = 540$ sec^{-1}.

L'expérience vérifie ainsi la théorie, tout au moins en ce qui concerne les ordres de grandeur.

Pour préciser la comparaison on peut tenir compte de la polydispersité. Pour cela il faut faire certaines hypothèses sur le comportement des particules de virus en solution. Puisque le moment permanent est nul, nous supposons que l'énergie d'orientation, comme le terme optique, contiennent seulement les facteurs de Maxwell. Pour de grands allongements, comme ceux que nous envisageons, ces facteurs ne dépendent pas de l'allongement et les formules (3) de la première partie se réduisent à :

$$g_1^0 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{4\pi}$$

$$g_2^0 = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)}{2\pi(\varepsilon_2 + \varepsilon_0)} .$$

En introduisant la longueur l_j des particules de l'espèce j, l'expression de la biréfringence du milieu polydispersé au moment de la disparition du champ se simplifie et devient :

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = \frac{\sum_j N_j l_j^2 e^{-6D_j t}}{\sum_j N_j l_j^2} .$$

Dans cette formule N_j représente le nombre de particules de longueur l_j et de constante de diffusion de rotation D_j.

De plus, nous avons vu que la formule de Perrin devait être applicable, du moins en première approximation. Si nous admettons qu'il en est ainsi, on voit que, pour les grands allongements réalisés dans les bâtonnets du virus (p de l'ordre de 30), on ne commet pas d'erreur appréciable en admettant que les valeurs de D sont inversement proportionnelles aux cubes des longueurs (l'épaisseur des bâtonnets est toujours la même). Si nous appelons D_0 la constante de diffusion de rotation des particules de longueur $l_0 = 280$ mμ, nous pouvons écrire pour l'espèce j :

$$D_j = D_0\left(\frac{l_0}{l_j}\right)^3$$

et la biréfringence du milieu est représentée par la relation :

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = \frac{\sum_j N_j l_j^2 e^{-6D_0\left(\frac{l_0}{l_j}\right)^3 t}}{\sum N_j l_j^2}$$

où ne figure plus que l'inconnue D_0. En y portant les valeurs numériques de Donnet, on obtient :

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = 0{,}06e^{-26{,}8D_0t} + 0{,}42e^{-6D_0t} + 0{,}40e^{-2{,}06D_0t} + 0{,}09e^{-1{,}05D_0t} + 0{,}03e^{-0{,}6D_0t}.$$

La figure 14 représente, en fonction de D_0t, $\frac{\Delta n}{\Delta n_0}$ à la suppression du champ électrique pour le milieu monodispersé (courbe 1) et pour le

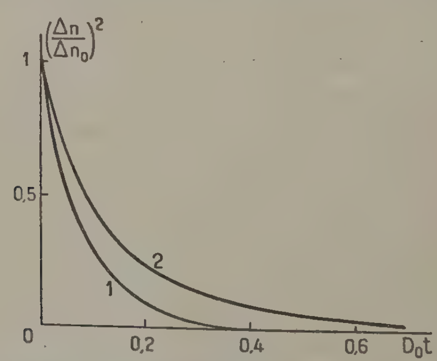


Fig. 14. — Courbes théoriques de disparition de la biréfringence. 1° Milieu monodispersé. 2° Milieu polydispersé.

milieu ayant la polydispersité calculée (courbe 2). Cette dernière courbe se superpose beaucoup mieux aux courbes expérimentales et

permet un calcul de D plus précis. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant qui met en évidence les valeurs de D_0 mesurées pour diverses concentrations.

TABLEAU I

D fonction de c pour les suspensions de virus de la mosaïque du tabac.

c g./100 cm³	0,035	0,0087	0,007	0,0035
D sec^{-1}.	580	570	540	530

On voit que, dans ce domaine de concentrations, D_0 ne varie pratiquement pas, quelle que soit d'ailleurs la valeur du champ appliqué, et on peut admettre la valeur limite :

$$D_0 = 550 \text{ sec}^{-1} \text{ à } 10 \text{ o/o près.}$$

Ceci montre que la correction utilisée permet d'approcher de très près la valeur théorique (540 sec^{-1}) et nous pouvons conclure que, à la précision des mesures près, les résultats expérimentaux et théoriques coïncident.

§ 3. **Etude du régime permanent.** — La figure 15 représente φ, c'est-à-dire une quantité proportionnelle à la biréfringence Δn en régime permanent, en fonction du carré du champ exprimé en u. e. s. C. G. S.

Dans ce domaine de concentrations, la biréfringence est proportionnelle au carré du champ, ce qui semble indiquer que les effets anormaux mis en évidence par Lauffer [24] (changement de signe de la biréfringence pour une certaine intensité du champ) sont dus, soit à l'influence de la concentration (Lauffer opère à des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,75 o/o), soit à la détérioration des particules par l'action prolongée du champ électrique.

Notre montage n'ayant pas été établi pour l'étude des solutions concentrées, ce qui n'est pas ici notre but, nous n'avons pas pu reprendre les expériences de Lauffer pour voir si nous retrouvions les mêmes résultats.

A partir des courbes de la figure 15, on peut étudier la relation entre la constante de Kerr et la concentration qui est représentée par la figure 16. Pour les concentrations inférieures à 0,02 o/o cette relation est linéaire, mais au-dessus de cette limite les phénomènes se compliquent. Ce fait montre que la valeur absolue de la constante de

Kerr est plus sensible aux effets de concentration que le temps de relaxation qui, rappelons-le, est resté constant pour des solutions ayant des concentrations allant jusqu'à 0,0035 o/o.

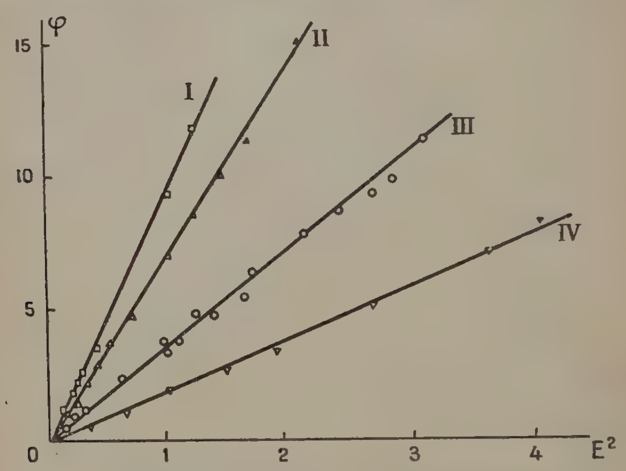


Fig. 15. — Biréfringence du virus de la mosaïque du tabac en fonction du carré du champ appliqué.

I) $c = 0{,}035$ o/o. II) $c = 0{,}0087$ o/o. III) $c = 0{,}007$ o/o. IV) $c = 0{,}0035$ o/o.

Grâce à la courbe de la figure 16, on peut définir la constante de Kerr spécifique du milieu, $\frac{B}{c}$, extrapolée à concentration nulle. Sa valeur est :

$$B = 29 \text{ u. e. s. C. G. S.}$$

si c est exprimé en grammes par centimètre cube.

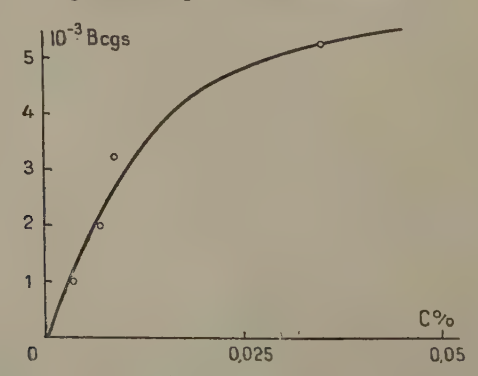


Fig. 16. — $B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2}$ fonction de la concentration.

La figure 17 représente, pour la concentration de 0,0035 o/o, φ en fonction de E^2 pour les valeurs élevées de E. On voit apparaître nettement la courbure prévue théoriquement. Nous devons remarquer

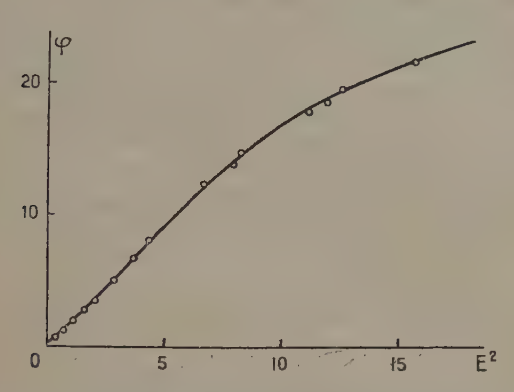


Fig. 17. — Biréfringence d'une solution à 0,0035 o/o en fonction du carré du champ électrique appliqué.

que, l'orientation n'étant pas due au moment permanent, cette courbe ne peut être représentée, comme dans les cas classiquement étudiés, par une fonction de Langevin, mais elle obéit à l'équation :

$$\Delta n = -c\left(\frac{3}{I}\frac{\partial I}{\partial \alpha} + 1\right)$$

avec :

$$I = \int_{-1}^{+1} e^{-\alpha u^2} du$$

et :

$$\alpha = \frac{v E^2}{KT}(g_1^0 - g_2^0).$$

Il n'est donc pas possible de calculer simplement à partir de nos résultats expérimentaux la biréfringence à complète saturation de l'orientation. D'ailleurs, comme les particules de virus ne sont pas petites devant la longueur d'onde de la lumière utilisée et comme nous n'avons à notre disposition aucune autre méthode pour mesurer l'anisotropie électrique de la particule, il nous serait de toute manière impossible de calculer les paramètres moléculaires du virus de la mosaïque du tabac à partir des données expérimentales.

III. — Acide thymonucléique.

§ 1. **Introduction.** — L'acide thymonucléique que nous avons étudié a été préparé par Signer et Schwander [43] ; ce dernier [44] en a étudié la viscosité intrinsèque et la biréfringence d'écoulement en solutions diluées, dans des tampons correspondant à différents *p*H.

Dans nos mesures nous avons utilisé des dispersions dans l'eau distillée, à des concentrations qui variaient entre 0,02 et 0,001 o/o. Les températures étaient comprises entre 15° et 18°, suivant les séries d'expériences, et nous avons utilisé dans tous les cas une lampe pointolite sans filtres, comme pour le virus de la mosaïque du tabac. Les champs électriques variaient entre 0 et 200 volts et, suivant les cas, les électrodes étaient maintenues à une distance de 3,36 ou 1,51 mm.

Il est plus difficile d'expérimenter sur ces solutions que sur celles de virus de la mosaïque du tabac car les dispersions s'effectuent lentement.

C'est ainsi que, dans une première série d'expériences, nous étions partis d'une solution à 0,05 o/o que nous diluions immédiatement avant les mesures. Dans ces conditions on constate que, pour les premières impulsions électriques, la biréfringence et l'inverse du temps de relaxation sont beaucoup plus grands que pour les suivantes. Ce phénomène ne se reproduit plus si l'on prend la précaution d'effectuer la dilution assez longtemps avant l'expérience.

Aussi, dans la série de mesures dont nous donnons plus loin les résultats, la solution initiale de concentration 0,02 o/o était-elle toujours diluée à la concentration voulue 24 heures avant l'expérience.

§ 2. **Etude des régimes transitoires.** — L'examen des courbes $\Delta n(t)$ permet de distinguer deux domaines de concentration :

1° Au-dessus de 0,005 o/o on constate que les courbes $\Delta n(t)$ à

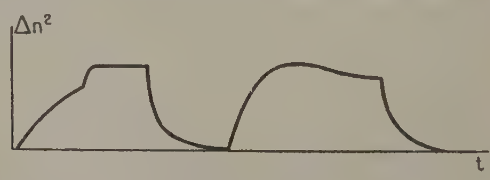


Fig. 18. — Courbes anormales d'établissement de la biréfringence.

l'établissement du champ présentent des anomalies dont nous n'avons pas encore trouvé une explication claire. Selon les expériences, cependant effectuées dans des conditions apparemment identiques, on obtient les formes représentées sur la figure 18.

2° Au-dessous de 0,005 o/o les courbes sont parfaitement régulières et nous montrerons plus loin qu'elles s'interprètent à la lumière des considérations théoriques développées dans la première partie.

C'est donc finalement dans le domaine de ces très basses concentrations que notre analyse peut être considérée comme applicable.

a) *Nature du couple d'orientation.* — La figure 19 représente la variation de Δn au cours du temps, obtenue expérimentalement pour $c = 0{,}002$ o/o. On remarque que la courbe correspondant à l'établissement du champ et à sa disparition sont superposables ; les bâtonnets ne portent donc pas de moment permanent mesurable.

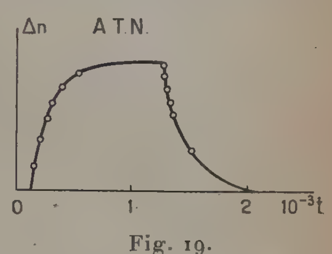


Fig. 19.
$\Delta n(t)$, courbe expérimentale.

b) *Mesure de D. Polydispersité.* — La courbe $\Delta n(t)$ à la disparition du champ ne peut pas être représentée par une exponentielle. Conformément à notre théorie, nous en déduisons que la solution contient des bâtonnets de longueurs différentes. Désignons alors par D_1 la constante de diffusion de rotation des bâtonnets de longueur maximum existant dans la solution. Au bout d'un temps assez long, seuls ces bâtonnets possèdent encore une orientation moyenne, alors que les autres, plus petits, sont déjà dispersés de façon isotrope. La loi exponentielle $\Delta n = (\Delta n_0)_1 e^{-6D_1 t}$, qui représente la partie de la courbe expérimentale $\Delta n(t)$ qui correspond aux grandes valeurs de t, permet de déterminer D_1. Le point où cette courbe extrapolée coupe l'axe des ordonnées pour $t = 0$ fournit la valeur $(\Delta n_0)_1$ représentant la contribution de l'espèce de bâtonnets qui ont pour constante de diffusion D_1 à la biréfringence du milieu en régime permanent.

Nous retranchons maintenant des ordonnées de la courbe expérimentale $\Delta n(t)$ les valeurs de $(\Delta n_0)_1(t)$; la courbe ainsi obtenue représente en fonction du temps la biréfringence électrique due à tous les bâtonnets sauf ceux de coefficient de diffusion D_1. Sur cette courbe nous reprenons l'analyse précédente et l'on voit que, en principe, nous pouvons déterminer successivement toutes les valeurs $(\Delta n_0)_i$ et D_i correspondant aux diverses espèces de bâtonnets contenues dans la solution.

Dans l'exemple que nous étudions, la courbe $\Delta n(t) - \Delta n_1(t)$ se réduit déjà à une exponentielle. Cela montre que, à la précision des mesures près, le milieu est caractérisé par deux espèces seulement de bâtonnets.

Les résultats relatifs aux constantes de diffusion de ces deux espèces pour différentes concentrations sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs mesurées de D_1 et D_2 à différentes concentrations.

c o/o	0,01	0,005	0,002	0,001
D_1 sec^{-1}	240	300	350	400
D_2 sec^{-1}	800	1 000	1 100	—

Les valeurs de D_1 et D_2 extrapolées à concentration nulle sont :

$$D_1 = 400 \text{ sec}^{-1} \qquad D_2 = 1\,150 \text{ sec}^{-1}.$$

En admettant que les particules sont dispersées en bâtonnets de 100 Å^2 de section, on peut calculer les longueurs des bâtonnets correspondant à ces deux valeurs de D soit :

$$l_1 = 3\,800 \text{ Å} \qquad l_2 = 2\,700 \text{ Å}.$$

On peut donc conclure qu'il est très probable que la solution étudiée contienne des bâtonnets d'acide thymonucléique dont les longueurs sont groupées autour de ces deux valeurs moyennes.

§ 3. **Etude du régime permanent.** — Nous avons constaté dans l'étude de la biréfringence en régime permanent que les solutions de

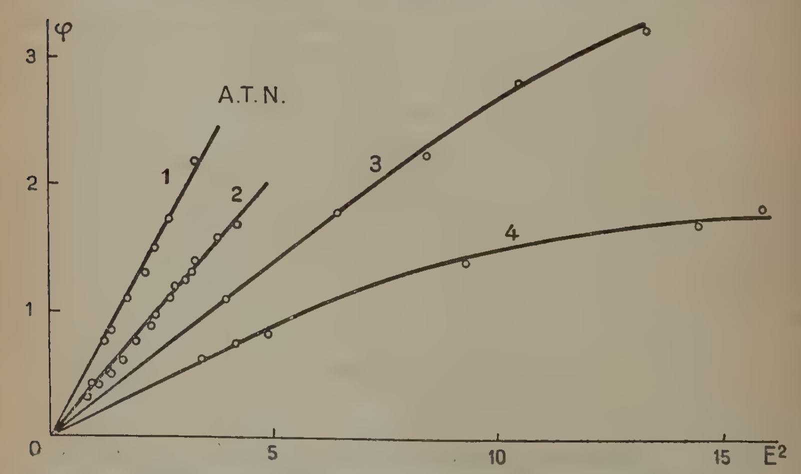


Fig. 20. — Biréfringence en fonction du carré du champ électrique : 1) $c = 0{,}01$ o/o ; 2) $c = 0{,}005$ o/o ; 3) $c = 0{,}002$ o/o ; 4) $c = 0{,}001$ o/o.

concentration supérieure à 0,005 o/o sont rapidement modifiées par le champ électrique ; pour une impulsion électrique donnée, la biréfringence diminue peu à peu et disparaît complètement au bout d'un certain temps. Ce phénomène se produit dans le même domaine de concentration que les courbes anormales d'apparition de la biréfringence de la figure 20 et montre la complexité de l'étude de la solution pour ces concentrations.

La figure 20 représente φ en fonction du carré du champ appliqué pour différentes concentrations. On voit que, pour les champs électriques faibles, les courbes obtenues sont des droites à l'approximation des mesures près. Par contre, pour les champs supérieurs à 3 u. e. s., on distingue nettement la courbure qui annonce l'approche de la saturation.

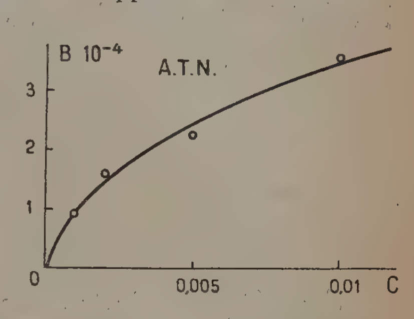


Fig. 21. — $B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2}$ extrapolé à champ électrique nul en fonction de *c*.

La figure 21 donne la valeur de B, extrapolée à champ électrique nul, en fonction de la concentration. La courbe représentative n'est pas une droite, ce qui semble montrer qu'il y a encore des effets de concentration même pour $c = 0{,}001$ o/o. En extrapolant le rapport B/*c* à concentration nulle, on trouve à 15° : $\left[\frac{B}{c}\right]_{c=0} = 9{,}5$ cg. (*c* en g./cm³).

IV. — Pentoxyde de vanadium.

§ 1. **Généralités.** — C'est dans le cas du pentoxyde de vanadium que l'effet Kerr des suspensions colloïdales a été le plus étudié [14]. En particulier Errera et ses collaborateurs [13] ont mesuré la valeur de la biréfringence dans des champs électriques alternatifs de fréquences comprises entre 700 et $6 \cdot 10^7$ Hz. Leurs résultats sont difficilement interprétables et, comme nous disposions d'une solution ayant des propriétés bien définies, nous avons appliqué notre méthode à l'étude de ce système.

La solution a été préparée par Zbinden [48] qui a mesuré les dimensions des particules dispersées au microscope électronique (230 mμ de longueur, 10 mμ de largeur et 5 mμ d'épaisseur). Il a pu montrer que, grâce à sa méthode de préparation qui n'introduit pas d'ions étrangers dans la solution, celle-ci ne vieillit pratiquement pas. Par contre, quand on dilue cette solution initiale de concentra-

tion $c=0,132$ o/o avec de l'eau distillée, on doit s'attendre à ce que l'équilibre entre la solution moléculairement dispersée et les bâtonnets se modifie au cours du temps. C'est bien ce que l'on observe, soit par l'étude de l'effet Kerr, soit plus simplement par des mesures colorimétriques.

Nous avons donc laissé de côté l'étude de ce phénomène et nous nous sommes contenté d'expérimenter aussitôt après dilution de la solution-mère. Même dans ces conditions, les mesures sont délicates car les solutions sont très instables et floculent rapidement sous l'influence des impuretés. C'est ainsi que, malgré les précautions de propreté que nous avions prises, nous n'avons jamais pu conserver une solution plus de 24 heures dans la cuve de Kerr.

§ 2. **Etude du régime permanent.** — Nous avons opéré sur des solutions obtenues en diluant de 20 à 500 fois la solution initiale et qui avaient ainsi des concentrations comprises entre $6,6.10^{-3}$ o/o et $2,6.10^{-4}$ o/o. Le dispositif expérimental fonctionnait dans les mêmes

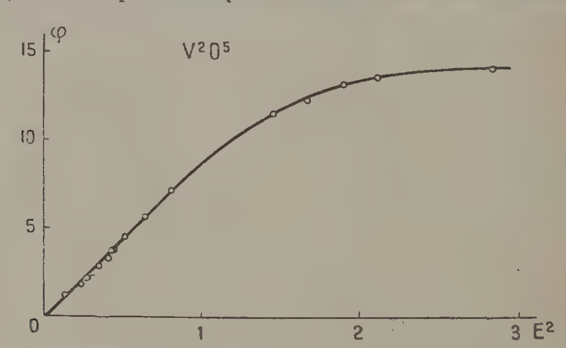


Fig. 22. — φ en fonction de E^2 pour un sol de V_2O_5 ($c=0,0066$ o/o).

conditions que pour l'étude du virus de la mosaïque du tabac. Nous avons obtenu, pour les différentes concentrations, des courbes comme celle de la figure 22. On voit que pour les champs supérieurs à 2 u. e. s. on arrive pratiquement à la saturation.

La figure 23 représente en fonction de la concentration les valeurs de $B=\frac{\varphi}{180lE^2}$ extrapolées jusqu'à $E=0$. En dessous de 0,003 o/o, la variation est linéaire, ce qui permet de supposer qu'à ces concentrations il n'y a plus d'interactions entre particules.

On peut à partir de cette courbe calculer la limite du rapport $\frac{B}{c}$ quand c tend vers 0 ; elle est de :

$$\frac{B}{c}=8.9 \text{ c. g. s. } (c \text{ en g./cm}^3).$$

Le calcul des paramètres moléculaires à partir de la valeur de cette constante serait dans ce cas encore plus difficile que dans les précédents à cause de la présence probable d'un dichroïsme.

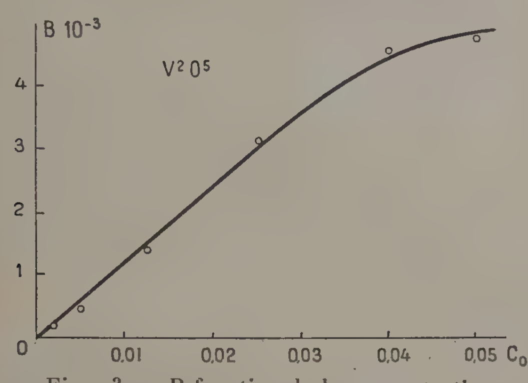


Fig. 23. — B fonction de la concentration
(Les concentrations sont exprimées en prenant pour unité $c_0 = 0,138$ o/o).

§ 3. **Etude des régimes transitoires.** — Le dichroïsme ne devrait pas être une gêne dans cette étude, car les courbes théoriques que nous avons établies sont indépendantes du comportement optique des particules. On devrait donc pouvoir déduire des expériences des résultats semblables à ceux que nous avons obtenus précédemment.

a) *Nature du couple d'orientation.* — La figure 24 montre la courbe obtenue pour une impulsion électrique rectangulaire ($c = 2,6.10^{-4}$ o/o). Les courbes d'apparition et de disparition de la biréfringence ne sont pas superposables, ce qui prouve que la molécule porte un moment permanent. Les oscillogrammes obtenus ne sont pas assez précis pour que l'on puisse déterminer le paramètre α (Ire partie, formule 33) avec certitude. En effet, surtout après passage de Δn^2 à Δn, le début de la courbe est très incertain, ce qui empêche de tracer avec exactitude la tangente à l'origine. Il semble cependant que le coefficient α est grand, ce qui permet d'affirmer que l'orientation est due, presque en totalité, à la présence de ce moment permanent.

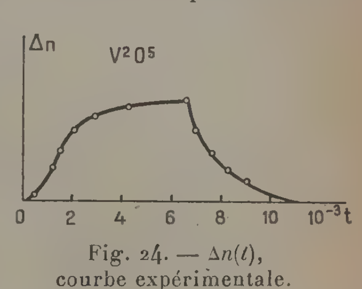


Fig. 24. — $\Delta n(t)$, courbe expérimentale.

b) *Mesure de D.* — Les courbes expérimentales sont assez bien représentées par des exponentielles, ce qui permet de déterminer une valeur moyenne de D. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau III

Valeurs mesurées de D à différentes concentrations.

c o/o	0,00026	0,0006	0,0016	0,0032	0,0066
D sec^{-1}.	150	140	140	160	180

A la précision des mesures près, D semble indépendant de la concentration au-dessous de 0,002 o/o avec pour valeur :

$$D = 140 \text{ sec}^{-1}.$$

Cette valeur ne concorde ni avec celle calculée à partir des dimensions mesurées au microscope électronique et de la formule de Perrin (D = 1 500), ni avec la valeur mesurée par biréfringence d'écoulement (D de l'ordre de 0,8 [1]). On ne voit pas comment expliquer ce résultat dans le cadre des théories déjà existantes. En effet, comme nous l'avons déjà dit, le dichroïsme ne permet pas d'expliquer cet écart. Pour nous en assurer, nous avons fait des mesures en utilisant différentes longueurs d'onde sans observer de différences appréciables dans les valeurs obtenues pour D.

On pourrait invoquer l'existence d'interactions intenses, de type électrostatique par exemple, dues au fait que, dans nos expériences, les solutions n'étaient pas assez diluées. Cependant, il est difficile d'admettre que, dans ces conditions, on n'observe pas de différences sur les valeurs de D et de $\frac{B}{c}$ obtenues quand on passe d'une concentration de 0,003 o/o à une concentration dix fois plus petite.

Il nous resterait à admettre que, dès que la solution diluée est mise en contact avec les électrodes, il se produit une agrégation quasi-immédiate des bâtonnets. Mais il est difficile de concevoir cette espèce de floculation instantanée et ne variant plus ensuite que très lentement au cours du temps.

Il y a donc un problème qui se pose et dont la solution requiert une étude approfondie de l'équilibre physicochimique entre les bâtonnets et les complexes encore peu connus qui forment la partie moléculairement dispersée de la solution.

(1) J. B Donnet. Résultat non publié.

CONCLUSIONS

En résumé, avec la méthode que nous venons de décrire, nous avons étudié l'effet Kerr des solutions de virus de la mosaïque du tabac, d'acide thymonucléique et de pentoxyde de vanadium. Nous avons mis ainsi en évidence les résultats suivants :

1° Pour des champs électriques peu intenses et aux faibles concentrations, la biréfringence est proportionnelle au carré de la valeur du champ électrique appliqué ainsi qu'à la concentration. On en déduit pour le coefficient $\frac{B}{c}$, où $B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2}$, les valeurs :

29 C. G. S. pour le virus de la mosaïque du tabac,
9,5 C. G. S. pour l'acide thymonucléique et :
8,9 C. G. S. pour les bâtonnets de pentoxyde de vanadium.

Pour les champs électriques intenses, on observe l'apparition de la saturation de l'orientation, phénomène particulièrement net pour les sols de V^2O^5.

2° Les particules de virus de la mosaïque du tabac et d'acide thymonucléique ne portent pas de moment permanent et sont orientées par moment induit ou tout autre couple d'orientation s'exprimant par la même forme mathématique.

Les bâtonnets de V^2O^5 portent un moment permanent.

3° La constante de diffusion de rotation du virus de la mosaïque du tabac (540 sec^{-1}) est en excellent accord avec la valeur théorique calculée à l'aide de la formule de Perrin, surtout lorsqu'on tient compte de la polydispersité.

Grâce à la valeur de D mesurée pour les solutions d'acide thymonucléique, nous avons pu donner une idée de l'ordre de grandeur de la longueur de ces bâtonnets. Pour la solution étudiée, tout se passe comme s'il existait deux espèces principales de bâtonnets, l'une correspondant à la longueur $l = 2\,700$ Å et l'autre à $l = 3\,800$ Å.

Enfin la valeur de D mesurée sur les sols de V^2O^5 est en désaccord formel avec celle que l'on déduit des mesures des dimensions des bâtonnets au microscope électronique. Il est probable que cette discordance ne pourra être expliquée que lorsque nos connaissances sur la structure des sols de pentoxyde de vanadium seront plus approfondies.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Abraham et J. Lemoine. — *C. R.*, 1899, **129**, 206; *J. de Phys.*, 1888, **91**.
[2] F. C. Bawden, N. W. Pirié, J. D. Bernal et I. Fankuchen. — *Nature*, 1936, **138**, 1051.
[3] H. Benoit. — *C. R.*, 1949, **228**, 1716.
[4] H. Benoit. — *C. R.*, 1949, **229**, 30.
[5] J. J. Bikerman. — *Phys. Zeits.*, 1926, **27**, 769; *J. de Chim. Phys.*, 1935, **32**, 285; *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 154.
[6] M. Born. — *Ann. Physik*, 1918, **55**, 177.
[7] J. M. Bürgers. — *Second Report on viscosity and plasticity*, Amsterdam, 1938.
[8] L. Chaumont. — *Ann. de Phys.*, 1916, **5**, 31.
[9] L. Chaumont. — *Ann. de Phys.*, 1915, **4**, 61; 1916, **5**, 64.
[10] P. Debye et H. Sack. — *Handbuch der Radiologie*, Bd. VI/2, Leipzig, 1934.
[11] J. B. Donnet. — *C. R.*, 1949, **229**, 189.
[12] J. B. Donnet, H. Zbinden, H. Benoit, M. Daune, N. Dubois, J. Pouyet, G. Scheibling et G. Vallet, à paraître au *J. Chim. Phys.*
[13] J. Errera, J. Th. G. Overbeek et H. Sack. — *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 681.
[14] H. Freundlich, F. Stapelfeld et H. Zocher. — *Zeits. physik. Chem.*, 1925, **114**, 161.
[15] G. Gutton. — *J. de Phys. et Le Rad.*, 1913, **3**, 206.
[16] F. Hehlgans. — *Phys. Zeits.*, 1932, **33**, 378.
[17] W. Heller. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 390.
[18] J. J. Hermans. — *Phil. Mag.*, 1938, **25**, 426; 1938, **26**, 674.
[19] W. Illberg. — *Phys. Zeits.*, 1928, **29**, 670.
[20] W. Kaye et R. Devaney. — *J. Appl. Phys.*, 1947, **18**, 912.
[21] W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chem. Acta*, 1944, **27**, 493.
[22] P. Langevin. — *Le Radium*, 1910, **7**, 249.
[23] M. A. Lauffer et W. M. Stanley. — *Chem. Rev.*, 1939, **24**, 303.
[24] M. A. Lauffer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2412.
[25] M. A. Lauffer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1188.
[26] O. Maercks et W. Hanle. — *Phys. Zeits.*, 1938, **39**, 852; *Zeits. Phys.*, 1939, **114**, 407.
[27] J. C. Maxwell. — *Treatise on Electricity and Magnetism*, 1873.
[28] R. Möller. — *Phys. Zeits.*, 1929, **30**, 22.
[29] *Nucleid Acid*, Cambridge, 1947.
[30] L. Onsager. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
[31] G. Oster et W. M. Stanley. — *Brit. J. exp. Path.*, 1946, **27**, 261.
[32] G. Oster, P. Doty et B. H. Zimm. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1193.
[33] G. Oster. — Colloque de la polarisation de la matière. *Bull. Soc. Chim.*, D 353, 1949.
[34] F. Perrin. — *J. de Phys.*, 1934, **497**; 1936, **1**. Voir aussi D. Edwardes, *Quart. J. Math.*, 1893, **26**, 70.

[35] A. PETERLIN. — *Zeits. Physik.*, 1938, **111**, 232.
[36] A. PETERLIN et H. A. STUART. — *Doppelbrechung insbesondere künstliche Doppelbrechung*. Leipzig, 1943.
[37] C. V. RAMAN et S. C. SIRCKAR. — *Nature*, 1928, **121**, 794.
[38] Lord RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, 1897 [5], **44**, 28.
[39] Y. ROCART. — *J. Phys.*, 1933, **4**, 247.
[40] Ch. SADRON. — *J. Phys.*, 1938, **9**, 381.
[41] Ch. SADRON. — *Cahiers de Phys.*, 1942, **12**, 26.
[42] H. SCHWANDER. — *Thèse Berne*, 1949.
[43] R. SIGNER et H. SCHWANDER. — *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 853.
[44] H. A. STUART. *Handb. d. Chem. Phys.*, **10**, III, Leipzig, 1939.
[45] G. SZIVESSY. — *Zeit. Phys.*, 1920, **2**, 30.
[46] G. SZIVESTY. — *Handbuch der Phys.*, **21**, Berlin, 1929.
[47] J. H. TUMMERS. — *Diss.*, Utrecht, 1914.
[48] H. ZBINDEN. — *Thèse Berne*, 1949.

L'APPLICATION DE LA MÉTHODE DE LA TROCHOÏDE AUX SPECTRES BÊTA

(UN PROCÉDÉ DE FOCALISATION EN CHAMP MAGNÉTIQUE INHOMOGÈNE)

Par J. LAFOUCRIÈRE
Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon.

INTRODUCTION

Ce travail comprend quelques recherches théoriques sur les trajectoires de corpuscules chargés du type β dans les champs magnétiques inhomogènes à fort gradient et en particulier sur l'extension de la méthode de la trochoïde aux spectres continus.

Il est bien connu que le champ magnétique exerce sur des particules chargées une force dite de Lorentz, perpendiculaire à la vitesse et de la forme : $F = e[\vec{v} \times \vec{H}]$. Aussi bien, la trajectoire d'une particule chargée, dans un champ homogène, est en général une hélice circulaire dont le pas est dirigé dans le sens du champ magnétique. Si la vitesse initiale est dirigée perpendiculairement au vecteur-champ, la trajectoire est plane et circulaire. La spectrographie magnétique en champ homogène utilise précisément ces orbites planes.

Mais dans le cas de rayonnements extrêmement faibles, la méthode précédente s'est trouvée en défaut à cause du faible rendement de la collection, c'est pourquoi, dès 1933, M. J. Thibaud (1) eut l'idée de substituer un champ hétérogène au champ homogène précédemment utilisé. Il disposa alors la source émissive à la périphérie de l'entrefer d'un électro-aimant à grand rayon, dans une région de forte décroissance du champ. L'expérience et la théorie prouvent alors que les particules subissent une précession le long du pourtour des pièces polaires et que les courbes décrites dans le plan équatorial de l'entrefer ont une allure d'épicycloïdes raccourcies ou trochoïdes, d'où le nom de la méthode.

Ce processus expérimental s'est révélé d'une remarquable fécondité : c'est l'instrument de choix pour l'étude des rayonnements d

faible intensité, et on lui est redevable de progrès d'importance capitale dans l'étude des électrons positifs (2), c'est ainsi que de nombreuses expériences de M. J. Thibaud permirent, au cours des années 1933 et 1934 de caractériser les propriétés de ces corpuscules nouvellement découverts (3), (4), (5). En superposant un champ électrostatique, dirigé dans le sens de propagation des enroulements, M. J. Thibaud obtint un déplacement radial mesurable de la tache photographique, qui lui permit d'évaluer le rapport e/m de la charge à la masse du positon, et de montrer par comparaison avec les électrons négatifs que ce rapport était de signe contraire et égal, à 15 o/o près, à celui du négaton (6), (7).

L'étude de l'absorption et de la diffusion des positons à travers la matière a conduit J. Thibaud et Dupré la Tour à préciser que, jusqu'à des épaisseurs de matière inférieures à 500 mg./cm² ceux-ci se comportaient comme les négatons (2), mais que si l'épaisseur augmentait, un phénomène nouveau apparaissait. Il s'agissait de la dématérialisation du positon avec un négaton pour se convertir en deux photons, phénomène qui apportait la démonstration expérimentale à la dynamique de la relativité par la vérification de la formule $W = mc^2$ (8).

Ces expériences furent reprises par J. Thibaud (10), en utilisant des électrons positifs fournis par une aiguille de radon, ainsi que par F. Joliot (9). Ces recherches ont abouti à la démonstration de l'existence de la radiation d'annihilation de 500 000 volts.

La théorie de la méthode fut faite par J. Thibaud et L. Cartan (2), (11), (12). C'est ainsi que ces auteurs donnèrent pour expression du décalage entre les boucles des trochoïdes l'expression $\delta = \pi r \frac{\Delta H}{H}$ (1).

Cependant, comme le fait remarquer J. Thibaud (2), cette expression approchée n'est valable que lorsque $\Delta H/H$ est au plus de l'ordre de quelques centièmes, il résulte qu'elle n'est plus valable pour des corpuscules de grande énergie, du type β, où non seulement ce rapport est grand, mais où la variation du champ avec le rayon R moyen des enroulements ne peut plus être considérée comme linéaire.

Le développement de la spectrographie en champ inhomogène conduisit à établir une théorie plus générale. Coggeshall et Muskat (13) donnèrent une étude quantitative des trajectoires des ions et des électrons dans des champs non uniformes. Cette étude se borne uniquement à donner la forme des courbes dans quelques cas particuliers : décroissance linéaire ou exponentielle et symétrie linéaire ou radiale.

(1) Dans cette expression r représente le rayon de courbure dans le champ H homogène et $\frac{\Delta H}{H}$ est la variation relative du champ entre les limites des trajectoires.

Les auteurs mettent en évidence des trajectoires apériodiques et des orbites périodiques dans les champs à fort gradient.

Dans un autre ordre d'idées, la nécessité d'obtenir des images nettes en accroissant la densité de la collection, pour des rayonnements de faible intensité, avait conduit à utiliser la méthode dite de « focalisation », correspondant, pour les champs homogènes, à une déviation de 180°. L'extension de cette méthode au cas d'un champ quelconque, électrique ou magnétique, fut traitée théoriquement par Wallauschek (14). Cet auteur, après avoir écrit les équations générales du mouvement, se borne à l'étude des orbites stationnaires et à la stabilité des trajectoires vis-à-vis de ces orbites. La deuxième partie de ce travail traite plusieurs cas particuliers importants : condensateur plan, champ magnétique homogène, doublet électrique, doublet magnétique, etc... On retrouve ainsi par la méthode générale des résultats connus dans des cas particuliers. Un spectrographe β basé sur le principe de la double focalisation fut étudié par N. Svartholm et K. Siegbahn (15). Ces auteurs, à partir des équations générales de Wallauschek, dans lesquelles le potentiel scalaire V était pris égal à zéro, montrèrent qu'il existe, pour des corpuscules émis dans un champ magnétique quelconque à symétrie de révolution, deux focalisations distinctes dont l'existence est liée à la topographie du champ.

1° *Une focalisation radiale.* — Des trajectoires situées dans le plan de symétrie de l'entrefer, et émises dans de petits angles autour de l'orbite stationnaire, admettent un angle de focalisation Φ_r.

2° *Une focalisation axiale.* — Des trajectoires émises de part et d'autre du plan équatorial, dans de petits angles autour de l'orbite stationnaire admettent un angle de focalisation Φ_z.

Siegbahn et Svartholm ont montré qu'entre ces deux angles existait la relation :

$$\frac{1}{\Phi_r^2} + \frac{1}{\Phi_z^2} = \frac{1}{\pi^2}.$$

Ils ont alors cherché dans quelles conditions de champs on peut avoir $\Phi_r = \Phi_z = \pi\sqrt{2}$ et ils ont appliqué ces résultats à la construction d'un spectrographe β dont ils ont déterminé le pouvoir de résolution (16). La topographie du champ magnétique utilisé en $\frac{H}{\sqrt{r}}$ ne fait pas rentrer, comme nous le verrons, les trajectoires de Siegbahn et de Svartholm dans le cadre de notre étude.

Enfin des études sur les propriétés des champs électriques et magnétiques croisés, et leurs applications au spectrographe de masse ont été entreprises récemment aux U. S. A. (17), (18).

Les trajectoires des particules soumises à de tels champs présentent des effets de focalisation parfaite et leurs formes rappellent celles des trochoïdes, d'où le nom de trochotron donné au spectrographe.

La méthode de la trochoïde fut appliquée aux spectres β par J. Thibaud dès 1937, dans le but de détecter la radiation concomitante prévue par Fermi en vue de satisfaire au principe de conservation de l'énergie et d'expliquer la structure continue. Cette application a conduit à considérer non plus les trajectoires elles-mêmes, mais leurs enveloppes sous un angle donné par rapport à leur énergie. Des films photographiques disposés convenablement (soit frontaux, soit latéraux) montrent des têtes de bandes que M. J. Thibaud a interprété comme étant les traces des caustiques, aussi bien pour les courbes planes que pour les courbes gauches (19). Il a d'ailleurs donné de ces enveloppes une classification systématique (20).

Notre travail se situe dans le cadre des études entreprises depuis dix ans à l'Institut de Physique Atomique de Lyon, sur les spectres de divers éléments (RaC, RaE, P_{32}, Zn_{65}), dans le but de mettre en évidence des anomalies avec les effets des rayons β, dues aux propriétés de la radiation non encore décelée sans ambiguïté, accompagnant une désintégration β.

CHAPITRE PREMIER

Les trajectoires planes des particules chargées en champ inhomogène.

L'appareillage utilisé dans les expériences de spectrographie magnétique à l'Institut de Physique Atomique comprend essentiellement un électro-aimant à entrefer réglable de 24 cm. de diamètre polaire (2). Le champ magnétique possède la symétrie de révolution et son intensité dans le plan équatorial de l'entrefer décroît avec la distance au centre des pièces polaires.

Ces conditions imposent pour notre étude théorique le choix de coordonnées cylindriques r, φ, z, l'axe des z étant dirigé suivant l'axe de symétrie dans le sens opposé au champ magnétique, et le plan $z = 0$ étant le plan de symétrie de l'entrefer (plan équatorial).

Bornant pour l'instant notre étude à ce plan, le champ magnétique décroît en valeur absolue en fonction de r en tendant vers zéro lorsque r croît indéfiniment (fig. 1). Coggeshall et Muskat (13) ont supposé pour le champ $|H|$ une expression analytique, soit exponentielle, soit en r^{-n}. Ces hypothèses simplificatrices ne restreignent pas la généralité du problème, car quelle que soit la forme de $H(r)$ il sera toujours possible de la représenter par une somme d'exponentielles ou de puissances de r. Mais comme le problème n'est pas soluble par les fonctions élémentaires, cette représentation n'est pas d'un grand intérêt. Il est plus conforme à la réalité physique, et plus général,

d'admettre que les mesures magnétiques aboutissent à la détermination d'une transcendante donnée par des tableaux de valeurs où la fonction rH sera toujours parfaitement définie.

La fonction essentielle pour nos calculs $rA = \int rH.dr$, que l'on obtiendra par intégration graphique, est une fonction décroissante de r. Comme elle est définie à une constante près, on peut faire un choix arbitraire de la limite inférieure de l'intégrale.

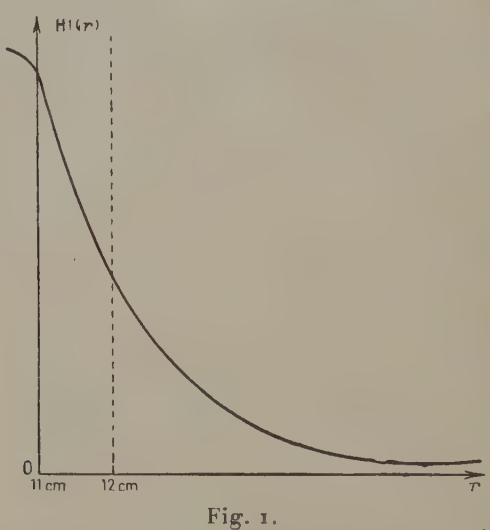


Fig. 1.

Nous avons choisi 11 cm. pour nos calculs numériques, c'est-à-dire 1 cm. de moins que le rayon des pièces polaires. Toute hypothèse sur la forme de la fonction rA pour les très grandes valeurs de r n'a aucune importance, car les trajectoires que nous aurons à considérer se situent toujours à faible distance du bord des pièces polaires.

1. Equations générales du mouvement. — Soit une particule de masse m et de charge e (positive ou négative) émise en un point $S(r_0, \varphi_0, 0)$ du plan équatorial avec la vitesse initiale $\vec{v_0}$.

Ce corpuscule est soumis à la force de Lorentz $\vec{F} = e[\vec{v} \times \vec{H}]$ et son énergie potentielle est de la forme $V = -e(\vec{v} \times \vec{A})$. De par le choix de nos axes, le potentiel-vecteur se réduit à sa composante $A_\varphi = A(r, z)$. Enfin en mécanique relativiste la fonction de Lagrange s'écrit :

$$\mathcal{L} = -m_0c^2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + er\varphi'A. \qquad (I, 1)$$

Les trois équations du mouvement sont alors :

$$(I,2)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\left[\frac{m_0 r'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right]=\frac{m_0 r\varphi'^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}+e\varphi'\frac{\partial}{\partial r}(rA)\\ &\frac{d}{dt}\left[\frac{m_0 r^2\varphi'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}+erA\right]=0\\ &\frac{d}{dt}\left[\frac{m_0 z'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right]=e\varphi'\frac{\partial}{\partial z}(rA)\end{aligned}\right.$$

La deuxième donne immédiatement l'intégrale première :

$$(I,3)\quad \frac{m_0 r^2\varphi'}{\sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}}+erA=C.$$

Le calcul bien connu du passage des équations de Lagrange à l'intégrale première des forces vives dans les champs permanents montre que la dérivée par rapport au temps de $\frac{m_0 v^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ est nulle, il résulte que la masse relativiste est constante et que le mobile décrit sa trajectoire d'un mouvement uniforme. Nous pouvons donc utiliser les équations de la dynamique classique à condition d'introduire les masses relativistes donc les produits ρH relativistes. Rappelons que ces produits servant à caractériser les particules au point de vue énergétique en spectrographie magnétique sont égaux à $\frac{mv_0}{e}$.

Dans le cas où la source S de particules serait située dans le plan équatorial de l'entrefer, et où la vitesse initiale se trouverait également dans ce plan, la trajectoire du mobile y serait entièrement contenue : le mouvement est alors déterminé par les deux intégrales premières :

$$(I,4)\quad \left\{\begin{aligned} &mr^2\varphi'+erA=C\\ &r'^2+r^2\varphi'^2=v_0^2\end{aligned}\right.$$

Soit alors u l'angle de la tangente au cercle de rayon r avec la tangente à la trajectoire compté dans le sens direct (fig. 2), on a :

$$(I,5)\quad r\varphi'=v_0\cos u$$

de sorte que l'intégrale première du moment cinétique (I,3) prend la forme :

$$(I,6)\quad r\cos u+\frac{rA}{\rho H}=C.$$

Si nous désignons par α (l'angle de tir), la valeur initiale de u au point source S, la constante C est déterminée :

(I,7) $$C = r_0 \cos\alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H}.$$

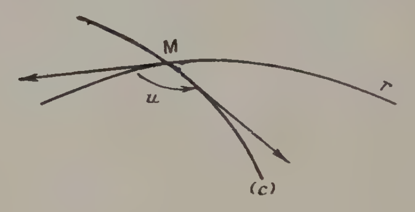


Fig. 2.

L'intégrale des forces vives donne :

(I,8) $$r'^2 = v_0^2 \sin^2 u$$

et en remarquant que $\frac{dr}{at} = \frac{dr}{d\varphi} \cdot \varphi'$, il vient finalement :

(I,9) $$\varphi - \varphi_0 = \pm \int_{r_0}^{r} \operatorname{cotg} u \cdot \frac{dr}{r}$$

ou encore :

(I,10) $$\varphi - \varphi_0 = \pm \int_{r_0} \frac{r_0 \cos\alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(r_0 \cos\alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}} dr.$$

Le signe + ou le signe — correspondent respectivement aux trajectoires de négatons ou de positons. La fonction rA n'étant justiciable, dans le cas général, d'aucune représentation analytique, cette quadrature définit une transcendante qui ne pourra être calculée que numériquement.

2. **Différents types de trajectoires.** — Les différentes formes que pourront prendre les trajectoires sont sous la dépendance de l'existence des racines du dénominateur de la fonction à intégrer, les zéros donnent les limites r_1 et r_2 entre lesquelles sont contenues les trajectoires. La racine r_M du numérateur fournit le « rayon moyen » des courbes (voir fig. 3, qui définit r_1, r_2, r_M).

1° *Limite inférieure* r_1. — C'est la racine de l'équation :

(I,11) $$r_0 \cos\alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H} = r + \frac{rA}{\rho H}$$

donnée graphiquement par l'intersection de la droite $y = r_0 \cos \alpha - r$ avec la courbe :

$$y = \frac{rA}{\rho H} - \frac{r_0 A_0}{\rho H}$$

il est facile de voir que quel que soit α, l'équation admet une racine réelle r_1 (fig. 3) toujours comprise entre les limites $R_1 < r_1 < r_0$ pour les formes de champ considérées (R_1 étant la limite inférieure correspondant à l'angle de tir $\alpha = \pi$ et r_0 à l'angle $\alpha = 0$). Cette solution réelle existe pour toutes les valeurs des paramètres r_0 et ρH.

2° *Limite supérieure* r_2. — C'est la racine de l'équation :

$$(I,12) \qquad r_0 \cos \alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H} = -r + \frac{rA}{\rho H}$$

correspondant à $\cos u = -1$ donnée par l'intersection de la droite $y = r_0 \cos \alpha + r$ avec la courbe :

$$y = \frac{rA}{\rho H} - \frac{r_0 A_0}{\rho H} .$$

Pour que cette équation admette une racine il faut que la droite et la courbe se coupent. Pour des corpuscules d'énergie donnée, émis par une source placée dans une position r_0 donnée, deux cas peuvent se présenter suivant les valeurs de l'angle de tir.

a) Les deux droites $y = \pm r_0 + r$ coupent la courbe.

b) Une seule la coupe.

Dans la première hypothèse l'équation admet une racine r_2 quel que soit α : toutes les trajectoires admettent deux limites r_1 et r_2 ce sont donc des trajectoires bornées.

Dans la deuxième hypothèse, seule la droite $y = -r_0 + r$ coupe la courbe, il existe alors une certaine droite $y = r_0 \cos \lambda + r$ qui, tangente à la courbe $rA(r)$, détermine deux classes de trajectoires (fig. 3). 1° Pour $\alpha < \lambda$ des trajectoires sans limite supérieure, admettant des branches infinies ; 2° pour $\alpha > \lambda$ des trajectoires bornées ; l'angle λ sera désigné sous le nom d'« angle limite ». Nous pouvons déterminer la solution particulière de l'équation correspondant à $\alpha = \lambda$ il vient :

$$(I,13) \qquad \left\{ \begin{array}{l} r_0 \cos \lambda + r = \dfrac{rA}{\rho H} - \dfrac{r_0 A_0}{\rho H} \\ 1 = \dfrac{rH}{\rho H} . \end{array} \right.$$

La deuxième équation nous montre immédiatement que :

La courbe limite admet comme limite supérieure l'orbite stationnaire de la particule dans le champ magnétique considéré.

Si le mouvement stationnaire a lieu sur le cercle de rayon r_0, toutes les trajectoires correspondant à des angles de tir $\alpha \neq \pi$ présentent des branches infinies. Enfin, dans le cas où $|\rho H| > |r_0 H_0|$, le sys-

tème n'est vérifié pour aucune valeur réelle de λ et il ne peut plus exister de trajectoires bornées.

Toute variation de la position de la source entraîne la variation de λ. Diminuer r_0 a pour effet d'accroître le domaine des trajectoires bornées au détriment des branches infinies. La variation du pro-

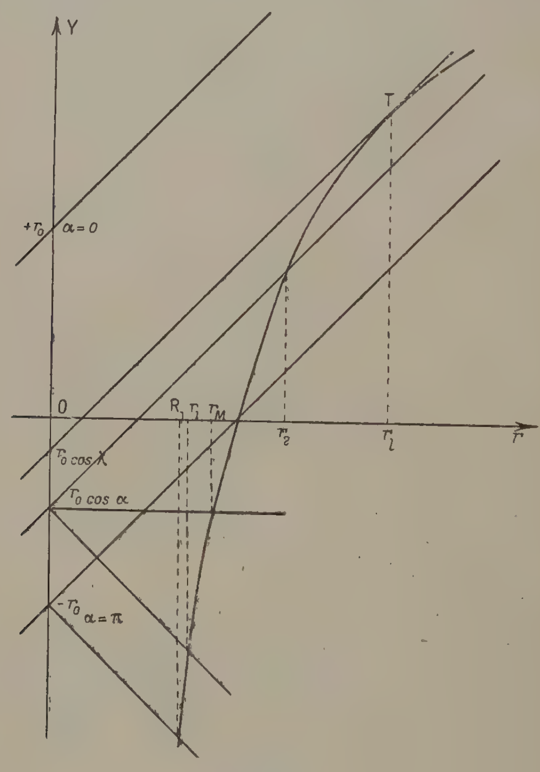


Fig. 3.

duit $|\rho H|$ agit dans le même sens : les particules de faible vitesse initiale resteront à distance finie alors que les corpuscules de grande énergie s'éloigneront indéfiniment du pourtour polaire.

Tous ces résultats supposent que le champ magnétique est tel que $|rH|$ décroisse avec r. De tels champs présentent de forts gradients et vérifient la relation :

$$|H| + r\frac{d|H|}{dr} < 0. \qquad (I,14)$$

Le cas où rH est constant, c'est-à-dire où le champ est de la forme $|H| = \frac{K}{r}$, est théoriquement le plus simple, φ s'exprime alors au moyen de fonctions élémentaires.

Enfin si $|rH|$ croît avec r, la courbe $\frac{rA}{\rho H}$ tourne sa concavité vers les r négatifs. Il existe alors toujours une racine r_2 réelle de l'équation aux limites, mais la racine r_1 peut devenir imaginaire. Un cas particulier important est donné par les champs uniformes où les trajectoires sont des cercles. Le cas de $|rH|$ croissant introduit au voisinage de l'orbite stationnaire de nouvelles formes de trajectoires (dont un cas particulier a été donné par Siegbahn (15) pour les champs de la forme $|H| = \frac{K}{\sqrt{r}}$) que nous laisserons de côté dans cette étude.

En effet l'expérience montre que les champs couramment utilisés à l'Institut de Physique Atomique vérifient la relation (I,14) aussi bornerons-nous notre étude au cas des $|rH|$ décroissants.

Cas d'un spectre d'énergies continues. — Supposer que les particules dont nous recherchons les trajectoires appartiennent à un spectre continu (spectre β par exemple), c'est dire qu'on a en même temps, pour une position donnée r_0 de la source émissive, et dans un champ $|H|$ donné, tous les angles de tir possibles (si la source est sans collimateur), et toutes les énergies comprises entre zéro et la limite énergétique supérieure du spectre.

Quand les valeurs de α et de ρH étaient fixées, nous avions comme variables arbitraires la position r_0 de la source et la forme du champ magnétique. Nous savons que le fait de diminuer r_0 favorise les trajectoires bornées au détriment des branches infinies ; de même une augmentation de l'intensité du champ agira dans le même sens.

Dans le cas le plus général maintenant envisagé, le champ magnétique opère une sélection dans le spectre continu. Les corpuscules les plus mous décriront des trajectoires bornées quels que soient les angles d'émission ; les plus durs, par contre, pourront n'admettre que des trajectoires allant à l'infini, alors que les deux types de courbes se présenteront simultanément pour les énergies moyennes, par suite de l'existence d'un angle limite.

Nous allons maintenant préciser analytiquement ces résultats.

A. — Trajectoires a branches infinies. — La limite inférieure r_1 étant racine simple de l'équation aux limites, l'intégrale φ est toujours uniformément convergente lorsque r tend vers r_1, la trajectoire est donc tangente au cercle $r = r_1$.

Lorsque r croît indéfiniment, on a toujours :

$$\frac{C}{r} - \frac{A}{\rho H} < 1. \quad \text{(I,15)}$$

Puisque la racine r_2 n'existe pas, il résulte que cette expression est toujours bornée, et tend vers une limite $L < 1$, on a donc :

$$\frac{C}{r} - \frac{A}{\rho H} = L + \varepsilon(r) \tag{I,16}$$

où $\varepsilon(r)$ tend vers zéro avec $\frac{1}{r}$; la fonction φ s'écrit alors :

$$\varphi = \int_{r_0}^{r} \frac{L + \varepsilon(r)}{r\sqrt{1 - [L + \varepsilon(r)]^2}} dr. \tag{I,17}$$

Il est facile de voir que cette intégrale, à partir d'une certaine valeur N de r se comporte comme Log r, et tend vers l'infini avec r.

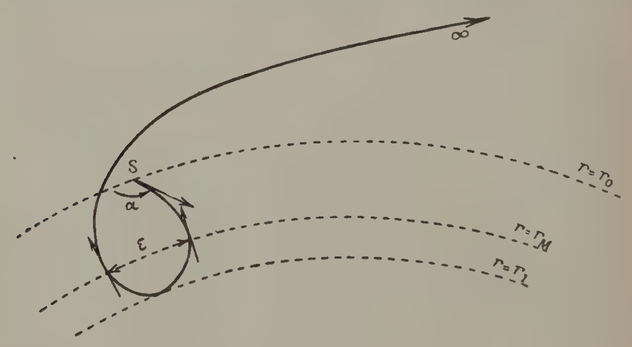


Fig. 4.

La forme des trajectoires tend donc vers celle d'une spirale logarithmique (fig. 4).

Courbes limites. — r_1 étant toujours racine simple, l'intégrale est convergente, la courbe est donc tangente au cercle.

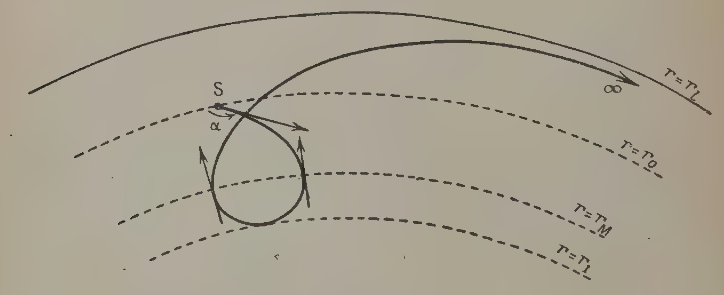


Fig. 5.

Mais la valeur r_l étant par définition racine double de l'équation, l'intégrale φ peut se mettre sous la forme :

$$(I,18) \qquad \varphi = \int_{r_0}^{r} \Psi(r) \frac{dr}{\sqrt{r - r_1}(r_l - r)}$$

$\Psi(r)$ restant bornée pour $r \to r_l$. Lorsque r tend vers l'orbite stationnaire r_l tend vers l'infini. La trajectoire limite est asymptote à l'orbite stationnaire correspondant à l'énergie de la particule (fig. 5).

B. — Trajectoires bornées. — Comme elles admettent deux limites réelles : r_1 et r_2, l'intégrale φ est convergente pour $r \to r_1$ et $r \to r_2$, la courbe est alors tangente aux cercles $r = r_1$ et $r = r_2$ C'est une courbe périodique non fermée, constituée par une série d'arceaux et de boucles du genre « trochoïde » bien que non identifiable analytiquement avec la trochoïde des mathématiciens.

Posant $\cos u = \frac{C}{r} - \frac{A}{\rho H}$ l'intégrale s'écrit :

$$(I,19) \qquad \varphi = \int_{r_0}^{r} \operatorname{cotg} u \,.\, \frac{dr}{r}.$$

Nous appellerons *précession* δ la valeur de l'intégrale correspondant à une variation de 2π de u. Cette précession, toujours négative dans le cas des particules négatives, est une transcendante que l'on peut étudier en fonction des conditions du mouvement (nous considérerons surtout $|\delta|$ dans les calculs qui vont suivre).

1° *Précession en fonction de* α. — Pour r_0 et ρH donnés, δ est une fonction de α puisque la fonction à intégrer et les limites d'intégration dépendent de ce paramètre. Comme l'intégrale est convergente aux extrémités de l'intervalle $r_1 r_2$, $\delta(\alpha)$ est une *fonction bornée*. Si la trajectoire correspond à l'angle limite, l'intégrale cesse d'être convergente pour $\alpha = \lambda$ et δ devient infini. On peut donc considérer la courbe limite comme une trochoïde à précession infinie.

La précession ne dépend pas du signe de α : *deux trajectoires correspondant à des angles de tir « symétriques »* $+\alpha$ *et* $-\alpha$ *ont la même précession.*

De telles trajectoires présentent l'aspect suivant (fig. 6).

Ainsi le point $S'(\alpha)$ constitue une « image électronique » de S située sur le cercle $r = r_0$. A chaque valeur de α correspond une position de $S'(\alpha)$, d'où résulte un étalement des images le long du cercle (comme dans un système centré optique, il y a le long de l'axe principal un étalement dû aux aberrations de sphéricité). Le spectrographe magnétique présente donc une certaine analogie avec le système optique.

Dans les deux cas l'étalement des images est dû à la variation de la distance focale avec l'inclinaison des rayons sur l'axe, l'action du

champ magnétique tendant à modifier cette distance focale : augmenter | H | revient à augmenter la convergence. On peut même mettre en évidence des correspondances entre types de trajectoires de

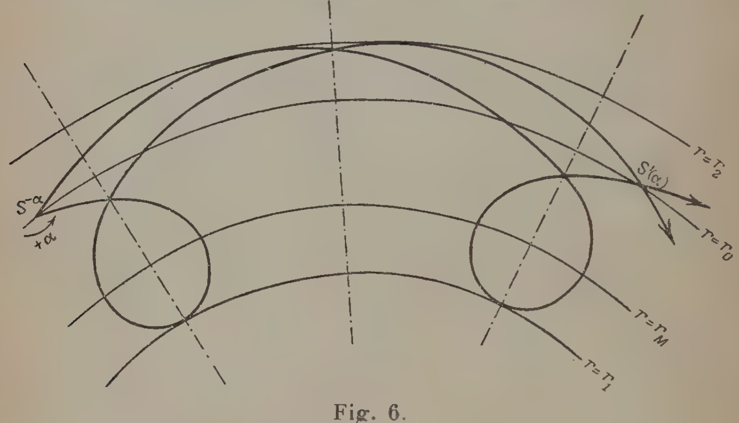


Fig. 6.

photons dans le système optique et types de trajectoires de corpuscules matériels dans le système magnétique :

Trajectoires trochoïdales = faisceau lumineux convergent.

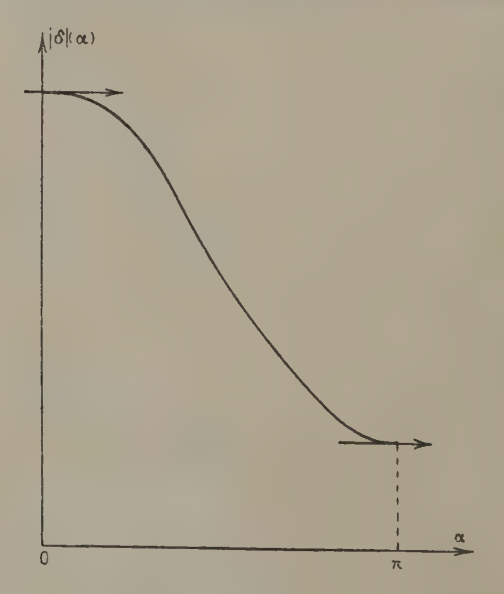


Fig. 7.

Trajectoires limites = faisceau lumineux parallèle.
Trajectoires apériodiques = faisceau lumineux divergent.

Une autre conséquence de l'étalement des images le long du cercle est de nous laisser prévoir, pour des corpuscules d'énergie donnée, l'existence de caustiques analogues aux caustiques optiques, mais comme nous verrons que l'étalement magnétique se produit en sens inverse de l'étalement optique, l'équivalence entre spectrographe magnétique et système centré optique ne saurait être complète.

Le calcul de $\frac{\partial}{\partial\alpha}[\delta(\alpha)]$ montre que la précession $|\delta|$ est une fonction décroissante de α et qu'elle est stationnaire pour les valeurs angulaires $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$.

La courbe représentant $|\delta(\alpha)|$ a donc la forme de la figure 7. Les valeurs stationnaires zéro et π correspondant en optique à l'approximation de Gauss. Nous allons faire une étude plus poussée dans ce cas.

Enfin s'il existe un angle limite la précession devient infinie pour λ et la courbe admet une asymptote verticale pour $\alpha = \lambda$.

a) *Etude de la précession au voisinage de l'angle de tir.* — La limite supérieure r_2 est alors donnée par l'équation aux limites où l'on a développé rA en série autour de r_0A_0, il vient :

$$\text{(I,20)} \qquad -r_0\left(1 - \frac{d\alpha^2}{2}\right) + \frac{r_0A_0}{\rho H} = -r_0 - dr_0 + \frac{r_0A_0}{\rho H} + dr_0\frac{r_0H_0}{\rho H}$$

soit :

$$r_2 - r_0 \approx dr_0 = \frac{r_0 d\alpha^2}{2\left(\frac{r_0H_0}{\rho H} - 1\right)}.$$

Ainsi, si l'angle de tir s'écarte de $d\alpha$ *de la valeur* $\alpha = \pi$, *la quantité* $r_2 - r_0$ *est du second ordre par rapport à* α.

Au voisinage de la source, l'équation de la trajectoire peut être obtenue en posant $x = r - r_0$ et $a = \frac{r_0H_0}{\rho H} - 1$ sous la forme :

$$\text{(I,21)} \quad \varphi = \frac{-2\cos\alpha}{\sqrt{ar_0(1-\cos\alpha)}}\left[\sqrt{\frac{r_0(1+\cos\alpha)}{a} - x} - \sqrt{\frac{r_0(1+\cos\alpha)}{a}}\right].$$

Lorsque x prend la valeur $r_2 - r_0$, φ est égale à $\pm\frac{d\alpha}{a}$ ce qui donne le décalage $|d\psi| = 2\frac{d\alpha}{a}$ entre les trajectoires émises sous les angles $\pi - d\alpha$ et $\pi + d\alpha$.

Si $a = 0$, soit $\frac{r_0H_0}{\rho H} = 1$, c'est-à-dire si le cercle r_0 est orbite stationnaire pour la particule considérée, la limite x_l et l'angle Ψ deviennent

infinis, ce qui nous montre que cet orbite est instable : on retrouve ainsi le résultat déjà obtenu par Wallauschek (14), N. Svartholm et K. Siegbahn (15), à savoir *si le champ magnétique varie de façon telle que la fonction* | rH | *soit décroissante avec* r *toute orbite stationnaire est instable pour des rayons émis dans le plan équatorial : il ne peut y avoir de focalisation radiale.*

Lorsque r est voisin de r_0, les trois courbes correspondant aux angles de tir $\alpha = \pi$ et $\alpha = \pi \pm d\alpha$ découpent des arcs égaux (au deuxième ordre près) sur le cercle de rayon r et de centre O, la nullité de la dérivée de $\delta(\alpha)$ pour $\alpha = \pi$ entraîne la validité de cette propriété pour toute valeur de r comprise entre les limites sauf au voisinage de r_1.

La droite $\varphi = \frac{1}{2}\,\delta(\pi)$ est axe de symétrie de la figure formée par les trois courbes au deuxième ordre près : ainsi peut être obtenu un effet de focalisation au point image correspondant à l'angle π. Il existe alors une succession de foyers que nous noterons $S_n(\pi)$ dont les distances angulaires sont respectivement :

$$\begin{matrix} S_1(\pi), & S_2(\pi) & \ldots & S_n(\pi) \\ \delta(\pi), & 2\delta(\pi) & \ldots & n\delta(\pi) \end{matrix}$$

b) *Etude de la précession au voisinage de* $\alpha = 0$. — Le calcul se poursuit de la même façon, on peut mettre en évidence les résultats suivants :

Si l'angle de tir s'écarte de $d\alpha$ de la valeur $\alpha = 0$, la quantité $r_0 - r_1$ est du second ordre par rapport à α.

La trajectoire de la particule émise sous l'angle $(-\,d\alpha)$ est décalée dans le sens de propagation des enroulements d'un angle $d\psi$ du premier ordre en α par rapport à la trajectoire de la particule émise sous l'angle $(+\,d\alpha)$.

La précession est stationnaire autour de $\alpha = 0$, et il existe un deuxième système de foyers dont les distances angulaires sont :

$$\begin{matrix} S_1(0), & S_2(0) & \ldots & S_n(0) \\ \delta(0), & 2\delta(0) & \ldots & n\delta(0) \end{matrix}$$

Fig. 8.

2° *Précession en fonction de* ρH. — Pour des conditions de champ et de position de la source émissive données, la précession est une fonction de la seule énergie du corpuscule, si l'on se fixe l'angle de tir. Nous avons déjà vu (p. 618) l'influence de | ρH | sur la forme de la trajectoire du mobile.

Or, parler de précession c'est supposer qu'on a affaire uniquement à des trajectoires périodiques, nous supposerons donc que $\delta(o)$ est une fonction réelle et bornée de $|\rho H|$, dans ce cas, quel que soit α, $\delta(\alpha, \rho H)$ est toujours réelle et bornée.

Le calcul de $\frac{\partial\varphi}{\partial\rho H}$ montre que la précession $|\delta|$ est une fonction croissante de $|\rho H|$ qui a la forme suivante (fig. 8) lorsque ρH varie de zéro à l'infini.

Il est facile de voir qu'à tout angle α correspond une valeur ρH_λ pour laquelle la trajectoire cesse d'être périodique. Si cette valeur $|\rho H_\lambda| > |\rho H_{\lim\beta}|$ (ρH de la limite supérieure du spectre β) toutes les trajectoires correspondant à cet angle α seront périodiques et $|\delta(\alpha, \rho H_\lambda)|$ sera toujours une fonction bornée, par contre, si $|\rho H_\lambda| < |\rho H_{\lim\beta}|$ la fonction $|\delta|$ deviendra infinie pour ρH_λ et α. En résumé $|\delta(\alpha, \rho H)|$ peut être représenté par une surface pour un r_0 donné, et dans des conditions de gradient et d'intensité de champ magnétique données.

Dans le cas le plus général ce diagramme a la forme (fig. 9) :

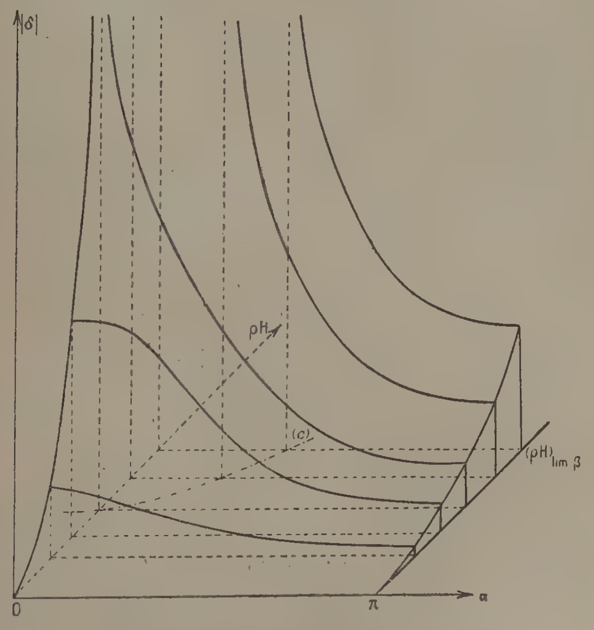


Fig. 9.

3° *Différents types de trochoïdes.* — Un autre élément caractéristique des enroulements trochoïdaux est la largeur de la boucle (fig. 10) définie par :

(I,22) $$|\varepsilon| = 2\int_{r_1}^{r_M} \frac{C - \frac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}}\,dr.$$

Fig. 10.

Cette expression varie avec l'angle α et le produit ρH dans le même sens que la précession δ. Deux cas peuvent alors se présenter :

a) ou bien $|\delta| > |\varepsilon|$, ce qui se traduit analytiquement par l'équation :

(I,23) $$\int_{r_M}^{r_2} > 2\int_{r_M}^{r_1}.$$

Dans le cas de corpuscules de grande énergie, il existe en général un $|\rho H_\lambda|$ limite pour lequel la première intégrale est infinie alors que la seconde est essentiellement bornée, l'inégalité est donc satisfaite : *les boucles successives ne se recoupent pas* (fig. 11).

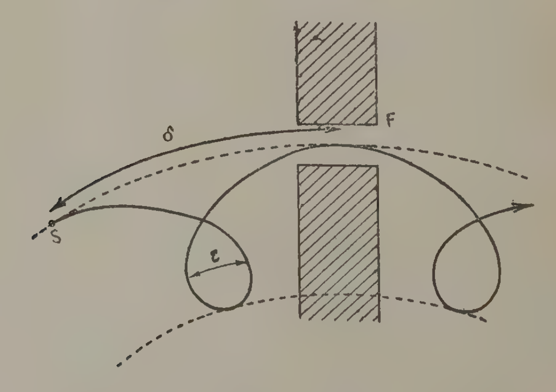


Fig. 11-*a*.

Lorsque | ρH | est faible et tend vers zéro, les deux limites r_1 et r_2 tendent vers r_0 et on peut admettre que ces deux quantités sont assez voisines de r_0 pour pouvoir développer rA en série en se bornant au premier terme.

(I,24) $$r_1 A_1 = r_0 A_0 + (r_1 - r_2) r_0 H_0$$

(I,25) $$r_2 A_2 = r_0 A_0 + (r_2 - r_0) r_0 H_0$$

donnant respectivement :

(I,26) $$r_1 = r_0 \frac{\cos\alpha + \frac{r_0 H_0}{\rho H}}{1 + \frac{r_0 H_0}{\rho H}}$$ (I,27) $$r_2 = r_0 \frac{\cos\alpha + \frac{r_0 H_0}{\rho H}}{\frac{r_0 H_0}{\rho H} - 1}$$

et la précession est donnée par :

(I,28) $$\left|\frac{\delta}{2}\right| = \int_{r_1}^{r_2} \frac{r_0 \cos\alpha - (r - r_0)\frac{r_0 H_0}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left[r_0 \cos\alpha - (r - r_0)\frac{r_0 H_0}{\rho H}\right]^2}} dr$$

de même on a :

(I,29) $$|\varepsilon| = \int_{r_1}^{r_M} \frac{r_0 \cos\alpha - (r - r_0)\frac{r_0 H_0}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left[r_0 \cos\alpha - (r - r_0)\frac{r_0 H_0}{\rho H}\right]^2}} dr.$$

Ces deux quantités se calculent, et l'on trouve :

(I,30) $$|\varepsilon| = -\frac{\pi}{2} + \frac{r_0 H_0}{\rho H} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{r_0 H_0}{\rho H}\right)^2 - 1}} \left[\pi - \text{Arc}\cos\left(-\frac{\rho H}{r_0 H_0}\right)\right]$$

on voit que $\varepsilon \to 0$ quand $|\rho H| \to 0$, mais la tangente à l'origine n'est pas l'axe des ρH. Le calcul donne pour la précession la valeur :

(I,31) $$|\delta| = 2\pi \left[\frac{\frac{r_0 H_0}{\rho H}}{\sqrt{\left(\frac{r_0 H_0}{\rho H}\right)^2 - 1}} - 1\right]$$

qui peut se mettre sous la forme suivante, en remarquant que le quotient $\frac{\rho H}{r_0 H_0}$ est faible devant l'unité :

(I,32) $$|\delta| = \pi\left(\frac{\rho H}{r_0 H_0}\right)^2.$$

Comparant les expressions (I,30) et (I,31), nous pouvons nous rendre compte facilement que $|\varepsilon| > |\delta|$: *les boucles successives se*

recoupent; on a affaire à des trochoïdes contractées. Les corpuscules décrivant de telles courbes ne peuvent être canalisés par des fentes, comme le montre la figure 11-*b*.

Remarquons que J. Thibaud (2) avait donné, pour les corpuscules mous, $\delta = \pi r \frac{\Delta H}{H}$, δ étant cette fois donné en centimètres, évalués sur le cercle $r = r_M$, avec $r = \frac{\rho H}{H}$. La différence avec notre formule provient d'une part de ce que M. Thibaud évalue la précession comme une longueur, alors que dans tous nos calculs $|\delta|$ est un angle mesuré en radians, et d'autre part de ce qu'il a considéré le champ comme linéaire, alors que nous avons admis que c'était la fonction rA qui possédait cette propriété. L'approximation de M. J. Thibaud revient donc à donner un terme de plus dans le développement de rA, sa formule est donc supérieure à la nôtre pour calculer le phénomène, par contre, comme on doit s'y attendre, la façon dont δ tend vers zéro avec ρH y est mise moins nettement en évidence.

Fig. 11-*b*.

La supériorité de la formule de J. Thibaud se manifeste également en ce qu'elle tient compte implicitement de l'angle de tir α. Le champ H est le champ sur le cercle moyen $r = r_M$ et si l'on pose $H = H_0$ la formule donnera la précession correspondant à l'angle de tir $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Par contre le gros défaut de la formule (I,32) en ρH^2 c'est qu'elle ne tient pas compte de α et par là ne peut mettre en évidence l'étalement des images, et ne peut prévoir la focalisation sur le cercle $r = r_0$, elle ne convient d'ailleurs que pour les corpuscules de très faible énergie.

Un exemple concret va nous montrer qu'elle n'est valable que pour des électrons très lents, et qu'il faudrait des champs magnétiques considérables pour qu'elle s'appliquât aux β mous. Un corpuscule de $\rho H = 10^3$, émis à $r_0 = 14$ cm., dans un champ magnétique caractérisé par un entrefer de 20 mm., avec pièces polaires cylindriques, et un courant magnétisant de $2i = 4$ A. (soit 2 A. par bobine) a une trajectoire, dans le spectrographe de l'Institut de Physique Atomique, ayant pour caractéristiques :

$r_1 = 13{,}385$ cm. $\quad r_M = 13{,}676$ cm. $\quad r_2 = 14$ cm.

$\delta = -0{,}00866$ rad. $\quad \varepsilon = 0{,}0470$ rad.

alors que les mêmes éléments calculés à l'aide de la formule $|\delta| = \pi\left(\frac{\rho H}{r_0 H_0}\right)^2$ ont respectivement pour valeurs :

$$r_1 = 13{,}305 \qquad r_M = 13{,}643 \qquad r_2 = 14 \text{ cm.}$$
$$\delta = -0{,}00350 \text{ rad.} \qquad \varepsilon = 0{,}0499 \text{ rad.}$$

et par la formule de J. Thibaud :

$$r_1 = 13{,}380 \qquad r_M = 13{,}690 \qquad r_2 = 14 \text{ cm.}$$
$$\delta = -0{,}00940 \text{ rad.}$$

La supériorité de la formule de J. Thibaud est donc manifeste pour les énergies faibles mais non voisines de zéro.

Ainsi, pour une position donnée de la source S et un angle d'émission donné α, il existe un ρH qui divise le spectre en deux parties, d'une part les « trochoïdes contractées », non susceptibles de traverser une fente F, et d'autre part les « trochoïdes dilatées ».

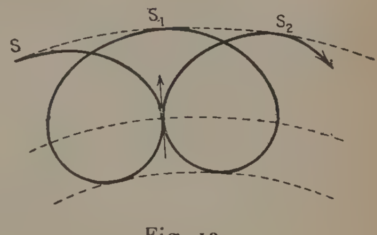


Fig. 12.

La trajectoire correspondant à l'énergie définie par la coupure a ses boucles tangentes (fig. 12). Cette trajectoire est intéressante au point de vue de l'observation des phénomènes.

CHAPITRE II

Les caustiques des trajectoires de corpuscules monocinétiques.

Nous avons déjà mis en évidence l'analogie formelle qui se manifeste entre le spectrographe magnétique à trochoïdes et un système centré optique. La variation de la précession avec l'angle de tir d'une part, et avec l'énergie des particules d'autre part, peut nous faire prévoir deux types d'astigmatisme correspondant à ceux observés dans le cas de l'optique : les aberrations de sphéricité et les aberrations chromatiques.

1. Aberrations de sphéricité. — La présence d'enveloppes se manifeste quel que soit le type de trajectoires, mais le phénomène le plus

intéressant a lieu avec les trochoïdes à cause du caractère réel des images et de la multiple focalisation.

Les coordonnées r_c et φ_c des points caractéristiques sont données par le système :

$$(II,1)\qquad \left\{\begin{array}{l} \varphi_c = \displaystyle\int_{r_0}^{r_c} \frac{C - \dfrac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(C - \dfrac{rA}{\rho H}\right)^2}}\, dr \\ o = \displaystyle\int_{r_0}^{r_c} \frac{r \sin \alpha dr}{\left[r^2 - \left(C - \dfrac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}. \end{array}\right.$$

La seconde équation détermine r_c, la première φ_c en fonction de α. L'élimination de cette dernière quantité donne l'équation de la caustique. Ces intégrales ne sont pas calculables, sinon numériquement; nous devrons nous borner à une étude qualitative. La seconde intégrale n'est pas convergente si r_c tend vers les sommets r_1 ou r_2 des trochoïdes. Les points caractéristiques sont en général différents de r_1 ou r_2, sauf si ces sommets se trouvent sur les courbes $\alpha = \left\{\begin{array}{l} o \\ \pi \end{array}\right.$; on peut alors prévoir des singularités pour les enveloppes sur le cercle $r = r_0$.

Etudions alors les caustiques au voisinage de ces sommets, dans l'approximation gaussienne.

1° *Caustiques au voisinage des foyers correspondant à* $\alpha = \pi$. — Rappelons qu'autour de $\alpha = \pi$ l'équation d'une trajectoire émise sous $\alpha = \pi \pm d\alpha$ est de la forme (voir équation I,21) :

$$(II,2)\qquad \varphi = \frac{-2 \cos \alpha}{\sqrt{ar_0(1 - \cos \alpha)}} \left[\sqrt{x_l - x} - \sqrt{x_l}\right] - K(\alpha)d\alpha^2$$

avec :

$$a = \frac{r_0 H_0}{\rho H} - 1 \qquad x = r - r_0 \qquad \text{et} \qquad x_l = r_2 - r_0.$$

Remarquons qu'à $x > o$ correspond la courbe centrifuge et à $x < o$ la courbe centripète (fig. 13); exprimant que α est voisin de π l'équation devient :

$$(II,3)\qquad \frac{4x}{ar_0} \pm \frac{4d\alpha}{a} [\varphi + K(\alpha)d\alpha^2] + 2[\varphi + K(\alpha)d\alpha^2]^2 = o.$$

Les courbes centrifuges sont alors tangentes à la courbe :

$$(II,4)\qquad \left\{\begin{array}{l} \varphi = -3Kd\alpha^2 \\ r - r_0 = 2r_0Kd\alpha^3 \end{array}\right.$$

en négligeant les termes supérieurs.

De même l'enveloppe des trajectoires centripètes (signe —) est donnée par :

$$\text{(II,5)} \qquad \left\{ \begin{aligned} \varphi &= -3\mathrm{K}d\alpha^2 \\ r - r_0 &= -2r_0\mathrm{K}d\alpha^3. \end{aligned} \right.$$

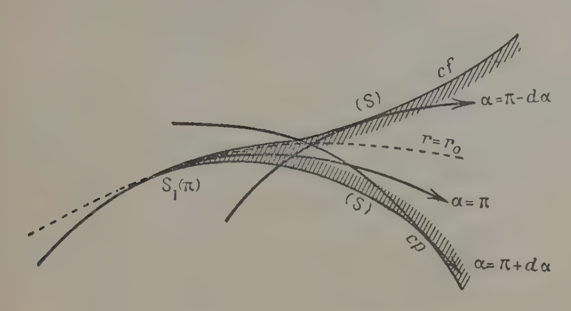


Fig. 13.

Ces deux courbes sont les deux branches d'une cubique passant au foyer $S_1(\pi)$, tangente au cercle $r = r_0$ et présentant un rebroussement en ce point. Les deux branches sont situées de part et d'autre du cercle r_0.

2° *Caustiques au voisinage des foyers* $S_n(o)$. — Le calcul se conduit de la même façon que dans le cas de $S_1(\pi)$, et il est facile de voir que l'équation des trajectoires étant de la forme :

$$\text{(II,6)} \qquad \frac{2x}{a'r_0} \pm \frac{2d\alpha}{a'}\,[\varphi - \mathrm{K}(\alpha)d\alpha^2] + [\varphi - \mathrm{K}(\alpha)d\alpha^2]^2 = 0$$

avec : $\quad a' = \dfrac{r_0\mathrm{H}_0}{\rho\mathrm{H}} + 1 \qquad$ et $\qquad x = r - r_0$

l'enveloppe est encore une cubique tangente au cercle r_0 en $S_1(o)$ et y présentant un rebroussement ; les deux branches de la cubique sont d'ailleurs situées de part et d'autre du cercle (la branche centripète à l'intérieur, la branche centrifuge à l'extérieur).

Les caustiques que nous venons de mettre en évidence autour de $S_1(\pi)$ et de $S_1(o)$ sont immédiatement généralisables au voisinage de l'un quelconque des foyers $S_n(\pi)$ ou $S_n(o)$. Le cercle r_0 nous apparaît donc déjà comme le lieu des singularités des enveloppes des trajectoires de corpuscules monocinétiques.

3° *Lieux des sommets des trochoïdes.* — Pour préciser l'aspect général des caustiques, il convient de placer les trajectoires les unes par rapport aux autres, donc d'étudier le lieu géométrique de points définis lorsqu'on fait varier α. Nous avons choisi comme tels les sommets, c'est-à-dire les points de contact des trochoïdes avec les cercles $r = r_1$ et $r = r_2$.

a) *Lieu Γ_s des sommets supérieurs.* — Ce lieu est donné par :

$$(\mathrm{II},7)\qquad \left\{\begin{array}{l} r=r_2 \\ \varphi=\displaystyle\int_{r_0}^{r_2}\frac{\left(C-\frac{rA}{\rho H}\right)}{r\sqrt{r^2-\left(C-\frac{rA}{\rho H}\right)^2}}\,dr. \end{array}\right.$$

C'est encore une courbe transcendante qui, dans l'approximation de Gauss, est tangente aux points $S_n(\pi)$ et au cercle $r=r_0$ et se trouve comprise entre la caustique et ce cercle.

On montre de même qu'elle est tangente au cercle $r=r_2(0)$ aux sommets $\Sigma(0)$ de la trajectoire correspondant à $\alpha=0$. Soient C_n les points d'intersection (hors du cercle $r=r_0$) des deux trochoïdes correspondant aux angles $+\alpha$ et $-\alpha$, si $\Sigma_n(\alpha)$ et $\Sigma'_n(\alpha)$ sont les sommets supérieurs, on a toujours :

$$\frac{\varphi(\Sigma_n)+\varphi(\Sigma'_n)}{2}=\varphi(C_n).$$

La courbe Γ_s est « symétrique » par rapport au lieu des points C_n. Comme il existe une courbe correspondant à un angle α_1, qui appartient à la fois aux courbes centrifuges et aux courbes centripètes (trajectoire dont les points doubles sont sur le cercle r_0), la courbe Γ_s admet un point double aux sommets P_n de cette trajectoire. Finalement Γ_s est donnée par la figure 14.

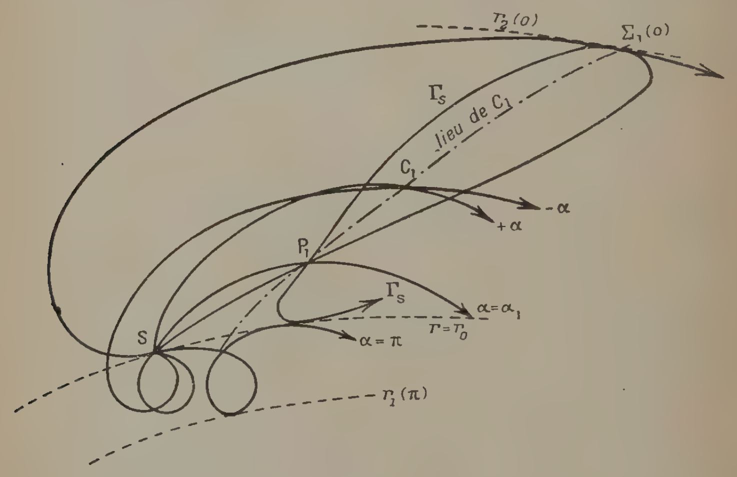


Fig. 14.

Cette courbe Γ_s possède deux extrema par rapport à φ par boucle ; soient M_n et N_n ces extrema, définis pour la $n^{\text{ième}}$ boucle par :

$$\text{(II,8)} \qquad \frac{\partial}{\partial\alpha}[\varphi(M_n)] = 0 \qquad \frac{\partial}{\partial\alpha}[\varphi(N^n)] = 0.$$

Soit α_2 l'angle d'émission de la trajectoire ayant son sommet en M_1 (extremum correspondant à la 1re boucle), on a :

$$\varphi(M_1) = \delta(\alpha_2) - \widehat{S_1(\alpha_2)M_1}$$

puis à la 2e boucle :

$$\varphi(M_2) = 2\,.\,\delta(\alpha_2) - \widehat{S_2(\alpha_2)M_2}.$$

Pour que ces deux équations déterminent la même valeur α_2, il faut que :

$$\text{(II,9)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial\delta}{\partial\alpha} - \dfrac{\partial}{\partial\alpha}[\widehat{S_1(\alpha_2)M_1}] = 0 \\ 2\dfrac{\partial\delta}{\partial\alpha} - \dfrac{\partial}{\partial\alpha}[\widehat{S_1(\alpha_2)M_1}] = 0 \end{cases}$$

soit $\dfrac{\partial\delta}{\partial\alpha} = 0$; or ceci n'est pas vérifié pour α_2 différent de 0 ou π. Les valeurs de α correspondant aux extrema varient d'une boucle à l'autre et tendent vers 0 ou π lorsque le nombre de boucles croît indéfiniment.

b) *Lieu des sommets inférieurs* Γ_i. — On démontre de la même façon que le lieu des sommets inférieurs est une courbe à points doubles présentant l'aspect suivant (fig. 15).

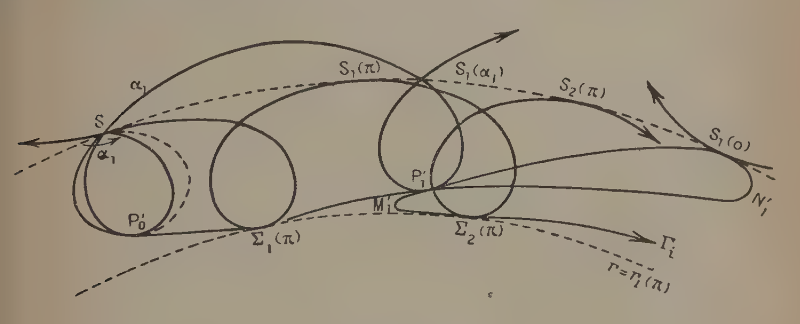


Fig. 15.

Les extrema définissent des valeurs de α, variant d'une boucle à l'autre et différentes des valeurs correspondant aux extrema de Γ_s.

La présence de ces minima et maxima pour les courbes Γ_i et Γ_s au voisinage des foyers, va nous permettre de préciser la forme des caustiques dans cette région. Nous pouvons assimiler les arcs de tro-

choïdes à des arcs de cercles de rayon R variable mais voisin d'une valeur donnée R_0 dont le sommet décrit une courbe Γ que nous considérons comme une parabole de paramètre a. Le calcul numérique montre qu'on a toujours $a < R$. Il est bien connu que l'enveloppe des cercles possédant cette propriété se compose de deux branches dont l'une, la branche inférieure (S) présente deux rebroussements, alors que l'autre, la branche extérieure (E) est une courbe continue à tangente bien définie.

Aux arcs considérés correspond l'un des deux points singuliers de la branche (δ) (fig. 16). *il y aura donc un point de rebroussement pour les caustiques au voisinage des extrema des courbes* Γ.

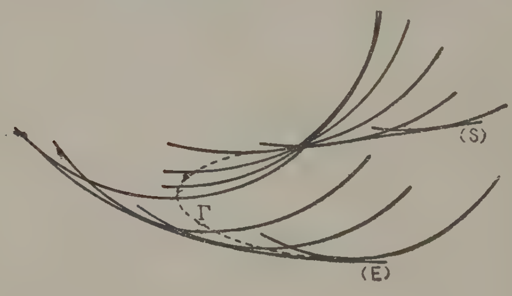


Fig. 16.

Nous avons d'ailleurs déjà mis en évidence ceux qui correspondent aux extrema M_n de Γ_s et N'_n de Γ_i : ce sont les points $S_n(\pi)$ et $S_n(o)$.

Les systèmes de caustiques. — a) *Premier système de causti-*

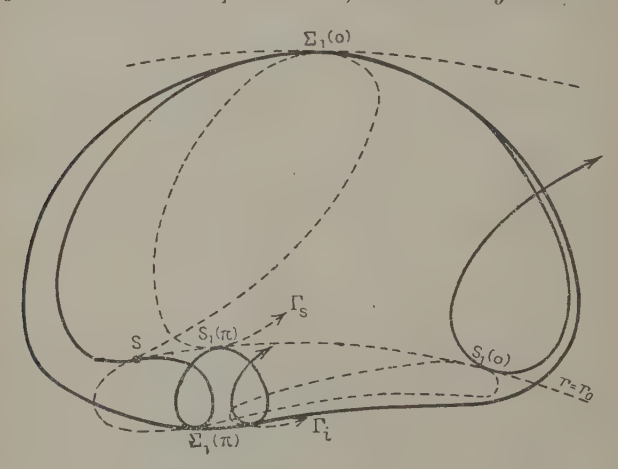


Fig. 17.

ques. — Pour déterminer la forme générale des caustiques de sphéricité, nous allons étudier leur évolution à partir de celles qu'on pourrait observer dans un champ homogène. Dans ce cas simple, la caustique se compose de deux nappes : le point S lui-même et le cercle de rayon $2\frac{mv_0}{eH}$. Les caustiques du premier système de boucles en champ inhomogène présentent avec ces enveloppes une grande analogie. Pour le premier ordre en effet, il n'y a pas étalement des images et les foyers $S_0(\pi)$ et $S_0(o)$ se trouvent au point source lui-même ; la branche intérieure se réduit donc à S. Il ne subsiste que la branche extérieure non dégénérée correspondant au cercle de rayon $\frac{2mv_0}{eH}$ du champ homogène (fig. 17).

b) *Systèmes suivants.* — Le second système et les suivants se différencient du premier par l'intervention du phénomène d'étalement des

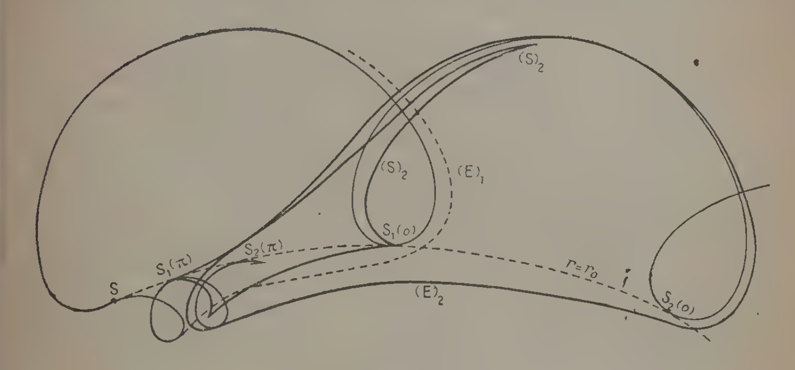


Fig. 18.

images $S_n(\alpha)$ sur le cercle r_0. La conséquence en est l'apparition d'une branche intérieure, non dégénérée ou branche (S). A cette dernière branche appartiennent les éléments à points de rebroussement que nous avons rencontrés. Ces systèmes se présentent sous la forme de la figure 18.

Les caustiques du spectrographe magnétique sont donc plus complexes que celles d'un simple système centré optique et l'analogie ici mise en évidence n'a qu'une valeur purement formelle. D'ailleurs la symétrie de révolution ayant disparu, le cercle $r=r_0$ équivalent à l'axe optique en tant que lieu géométrique des images de S, ne possède pas la propriété d'être l'une des nappes de la caustique.

L'existence géométrique des caustiques ainsi établie, il reste à étudier physiquement un rayonnement monochromatique émis par

une source S dans une position r_0 donnée, dans un champ magnétique déterminé.

2. Action d'un rayonnement « monochromatique » sur un film frontal. — 1° *Définition de l'intensité de rayonnement.* — Le dispositif expérimental utilisé le plus souvent à l'Institut de Physique Atomique consiste en un film photographique à double émulsion, radial et perpendiculaire au plan équatorial (fig. 19). L'enregistrement consiste en une statistique des points d'impact des corpuscules.

La position du détecteur est repérée par la distance angulaire φ_0 du film à la source. Soit alors un point M du film ; en ce point et dans son voisinage, arrivent un certain nombre de particules par unité de temps, et l'action sur l'émulsion photographique est d'autant plus forte que ce nombre se répartit sur une surface plus faible.

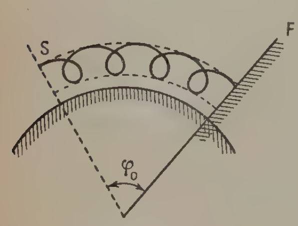


Fig. 19.

Soit alors $\mathcal{N}$ le nombre d'atomes contenus dans la source, à l'instant t de l'expérience. On a : $\mathcal{N} = \mathcal{N}_0 e^{-kt}$ où $\mathcal{N}_0$ représente le nombre d'atomes contenus dans la source à l'instant initial et k la constante radioactive de l'élément. Comme nous n'avons envisagé jusqu'ici que les phénomènes dans le plan médian, l'élément de surface se réduit à un élément de droite dr.

Nous définirons l'intensité du rayonnement en un point M du film comme *le rapport du nombre* d$\mathcal{N}$ *de corpuscules incidents à la longueur* dr *d'un petit élément de droite autour du point* M.

En admettant que l'émission est isotrope dans l'angle 2π, on trouve pour expression de l'intensité :

$$\text{(II,10)} \qquad I = \frac{\mathcal{N}}{2\pi}\frac{d\alpha}{dr} = \frac{\mathcal{N}_0}{2\pi} e^{-kt} \frac{d\alpha}{dr}.$$

Plus généralement, pour une position quelconque du film (toujours perpendiculaire au plan équatorial), si ds est l'élément d'arc de la section, on a :

$$I = \frac{\mathcal{N}}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha}{ds}.$$

2° *Etude des concentrations sur un film frontal.* — Les trajectoires vérifient l'équation :

$$\text{(II,11)} \qquad \varphi = \int_{r_0} \frac{r_0 \cos\alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \frac{r_0 A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}}\, dr.$$

Nous pourrons avoir $\frac{d\alpha}{dr}$ en dérivant par rapport à α, soit :

$$(\text{II},12)\quad \frac{d\alpha}{dr}=\frac{r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}+\frac{rA}{\rho H}}{r_0 r\sin\alpha\sqrt{r^2-\left(r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}-\frac{rA}{\rho H}\right)^2}\int_{r_0}^{r}\frac{rdr}{\left[r^2-\left(r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0-rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}}$$

et l'étude de l'intensité du rayonnement revient à l'étude du système :

$$(\text{II},13)\quad \begin{cases} I=\frac{\mathcal{N}}{2\pi}\,\frac{r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}-\frac{rA}{\rho H}}{r_0 r\sin\alpha\sqrt{r^2-\left(r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}-\frac{rA}{\rho H}\right)^2}\int_{r_0}^{r}\frac{rdr}{\left[r^2-\left(r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}-\frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}} \\ \varphi_0=\int_{r_0}^{r}\frac{\left(r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}-\frac{rA}{\rho H}\right)dr}{r\sqrt{r^2-\left(r_0\cos\alpha+\frac{r_0A_0}{\rho H}-\frac{rA}{\rho H}\right)^2}} \end{cases}$$

L'élimination de α entre ces deux équations n'est évidemment pas possible pratiquement, aussi allons-nous nous borner à déterminer les zones où I devient infini, c'est-à-dire les zones de concentration du rayonnement, ce qui, en fait, importe seul pour les expériences.

a) *Concentration au voisinage d'une caustique.* — L'intégrale figurant au dénominateur de I étant nulle sur toutes les caustiques, il résulte que celles-ci seront des zones de concentration pour les particules. La grande complication et l'enchevêtrement des multiples systèmes, en rendent particulièrement complexe l'observation, cependant le phénomène peut se simplifier, si l'on remarque que les différentes branches ne sont pas toutes observables simultanément. C'est ainsi qu'on ne pourra observer sur le même film les caustiques directes résultant d'une concentration de particules s'éloignant de la source ($\varphi' < 0$), et les caustiques rétrogrades dues à des particules se rapprochant de S($\varphi' > 0$). De plus, une trajectoire étant à la fois tangente à la branche (E) et à la branche (S) d'un même système, la détection simultanée des deux branches correspondant aux mêmes trochoïdes est impossible. Ce cas se présente en particulier au voisinage des foyers où un film enregistrera soit l'arc $\widehat{S_n(\pi)B}$, soit l'arc $\widehat{A'\Sigma_n(0)}$ mais jamais la portion $\widehat{AA'}$ (fig. 20) (Nous avons tracé en pointillé les parties rétrogrades des caustiques).

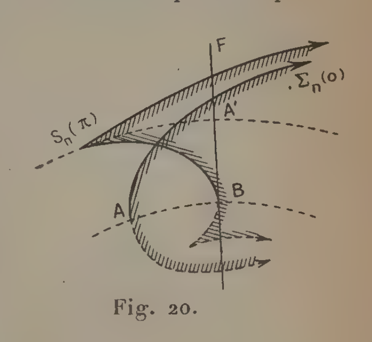


Fig. 20.

On ne pourra donc jamais observer plus de deux branches directes par système, par contre on pourra couper plusieurs systèmes par un même film frontal.

b) *Concentration au voisinage des sommets.* — Le système :

$$(\mathrm{I},14)\qquad \begin{cases} \varphi_0 = \displaystyle\int_{r_0}^{r} \frac{\left(\mathrm{C} - \frac{r\mathrm{A}}{\rho\mathrm{H}}\right)}{r\sqrt{r^2 - \left(\mathrm{C} - \frac{r\mathrm{A}}{\rho\mathrm{H}}\right)^2}}\,dr \\ r^2 - \left(\mathrm{C} - \frac{r\mathrm{A}}{\rho\mathrm{H}}\right)^2 = 0 \end{cases}$$

définit deux valeurs r_Σ et α_Σ correspond aux trochoïdes ayant leurs sommets sur le film φ_0 ; comme r_Σ est racine simple, I tend vers une limite finie lorsque $r \to r_\Sigma$. Il n'y a donc pas de concentration sur les sommets des trochoïdes (sauf si l'angle de tir vaut o ou π).

c) *Concentration autour des trajectoires* $\alpha = 0$ *ou* $\alpha = \pi$. — Comme sin α figure au dénominateur de I, il existe une concentration autour des angles de tir $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi$. Les cosinus étant stationnaires pour ces valeurs, l'intervalle dr entre deux trajectoires dont l'angle de tir diffère de $d\alpha$ sera du 2[e] ordre. Nous avions trouvé (chap. II, équation II,3) :

$$\frac{4x}{ar_0} \pm \frac{4d\alpha}{a}(\varphi + \mathrm{K}d\alpha^2) + (\varphi + \mathrm{K}d\alpha^2) = 0.$$

En remarquant que φ est de l'ordre de $d\alpha$, la concentration est en évidence puisque x est du second ordre.

Aux foyers $\mathrm{S}_n(\pi)$, on est à la fois sur les deux branches de caustiques et sur la courbe $\alpha = \pi$, il existe donc en ces points une concentration. *L'existence de concentrations détectables sur le cercle* $\mathrm{r} = \mathrm{r}_0$ *est donc liée à l'observabilité de* $\mathrm{S}_n(\pi)$. Pour observer ces foyers, il faut avoir uniquement des trochoïdes dont les boucles ne se recoupent pas. La condition pour détecter la concentration est donc $|\delta| > |\varepsilon|$. La trajectoire $\delta = \varepsilon$ sépare par suite deux classes de trajectoires, celles pour lesquelles on verra la concentration, et celles pour lesquelles elle ne sera pas détectable. Nous en tirerons ultérieurement un certain nombre de conclusions pour les spectres continus.

d) Remarquons enfin que si $r_0 \cos\alpha + \frac{r_0\mathrm{A}_0}{\rho\mathrm{H}} - \frac{r\mathrm{A}}{\rho\mathrm{H}} = 0$ l'intensité s'annule ; autrement dit, à chaque fois que pour $\varphi = \varphi_0$ on aura $r = r_\mathrm{M}$ l'intensité du rayonnement sera nulle. Il existe plusieurs solutions à ce système, correspondant à une même branche de caustique (fig. 21). La position et la distribution des diverses bandes qui se superposent

sont fonction de la position du film. On ne peut donner à cet égard aucune loi générale.

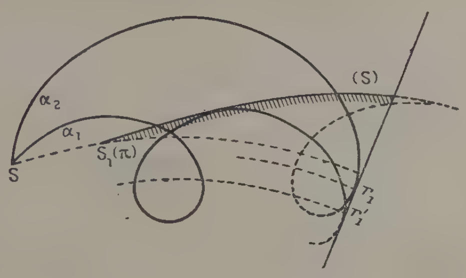


Fig. 21.

3° *Etude de la fonction* r(α). — Tous ces résultats peuvent être précisés par l'étude de la fonction $r(\alpha)$ correspondant à la distance φ_0. Nous allons déterminer cette fonction dans des conditions données d'énergie des particules. Cette étude, non seulement nous permettra de retrouver les résultats précédents, mais d'établir l'évolution des caustiques monocinétiques lorsque l'énergie des corpuscules viendra à varier.

Plusieurs cas sont à distinguer :

a) $\varphi_0 = n.\delta(\pi, \rho H)$ — n *entier*. — Le foyer $S_n(\pi, \rho H)$ se trouve à la distance φ_0 de la source. En réalité il est plus correct de dire qu'étant donné l'angle φ_0, nous admettrons, pour l'instant, qu'il existe une radiation de ρH donné, dont le foyer $S_n(\pi)$ se trouve en φ_0.

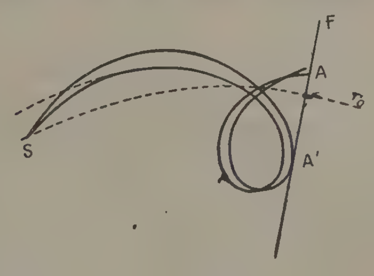


Fig. 22.

Pour $\alpha = \pi$ on a évidemment $r = r_0$; la courbe $r(\alpha)$ part tangente à la droite $r = r_0$. Elle se compose de deux branches dont l'une correspond aux courbes centrifuges et l'autre aux courbes centripètes. Ces branches présentent des discontinuités : il existe en effet une trajectoire dont la boucle est tangente au film F au point A' correspondant à un certain angle α_T, cette trajectoire coupe également le film en A.

Si $\alpha < \alpha_T$ la trochoïde ne coupe le film qu'au voisinage de A, alors que dans le cas contraire le point d'impact se trouve au-dessus de A' (fig. 22). Finalement $r(\alpha)$ a la forme suivante (fig. 23) :

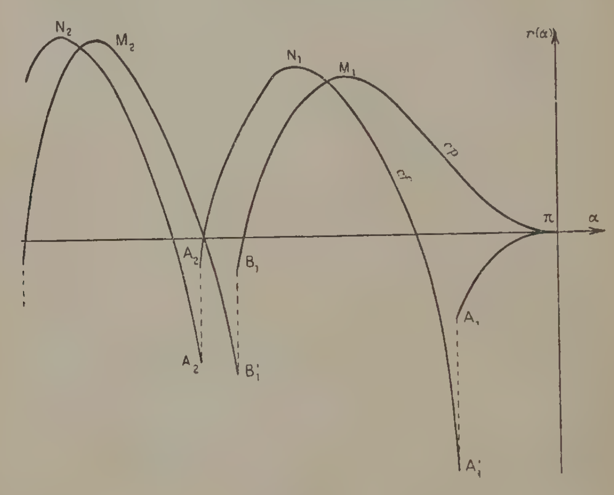


Fig. 23.

La courbe se compose d'une succession de branches présentant des discontinuités telles que A_1A_1' pour les branches centrifuges (*cf*), et B_1B_1' pour les branches centripètes (*cp*). Comme les rayons moyens r_M croissent avec α, on a évidemment :

$$r(A_1') < r(B_1') < r(A_2') < r(B_2'), \ldots, \text{etc.}$$

Les points $M_1M_2 \ldots N_1N_2$ représentent les sections du film par les caustiques des systèmes précédents, à savoir :

M_1 caustique centripète d'ordre $n - 1$
M_2 » » » $n - 2$, etc.
N_1 caustique centrifuge d'ordre $n - 1$
N_2 » » » $n - 2$, etc.

Finalement l'intensité du rayonnement sur le film frontal est donnée en fonction de r par la courbe suivante (fig. 24).

C'est ainsi que pour $|\rho H| = 10\,330$ avec $\varphi_0 = -\frac{\pi}{2} = -1{,}5708$ radian on trouve $r(M_1) = 13{,}87$ cm., $r(N_1) = 13{,}90$ cm. En limitant notre étude entre $r = 13{,}5$ et $r = 13{,}9$, le phénomène global est donné par la figure 25.

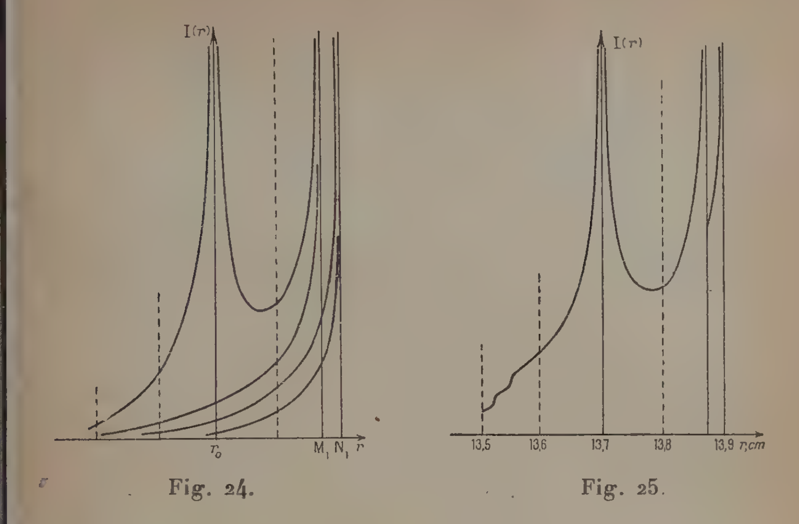


Fig. 24. Fig. 25.

b) Si | ρH | croît, l'intersection de $\alpha = \pi$ avec F a toujours lieu pour une valeur $r < r_0$, les diverses branches de $r(\alpha)$ se déplacent vers $\alpha = \pi$ et les $r < 0$; on a l'aspect suivant (fig. 26) :

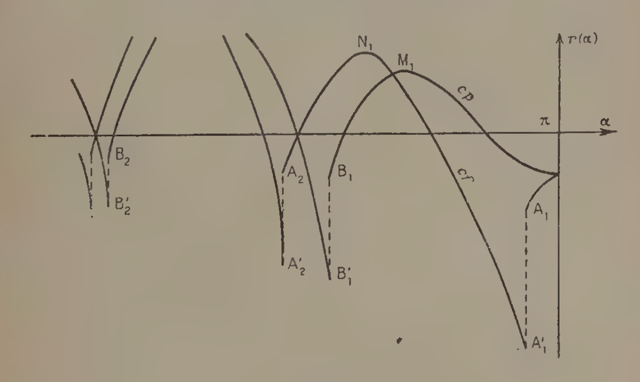


Fig. 26.

c) | ρH | continuant à croître, la valeur $\alpha = \pi$ va constituer la première discontinuité, $r(\alpha)$ a la forme suivante (fig. 27) :

d) La branche A_1M_1 disparaît peu à peu, tandis que se reforment la concentration $\alpha = \pi$ et une branche centripète à partir de A', c'est le cas où F coupe $\alpha = \pi$ sans couper la branche (S) de la caustique centripète (fig. 28). La courbe représentative de $r(\alpha)$ est donnée dans ce cas par la figure 29.

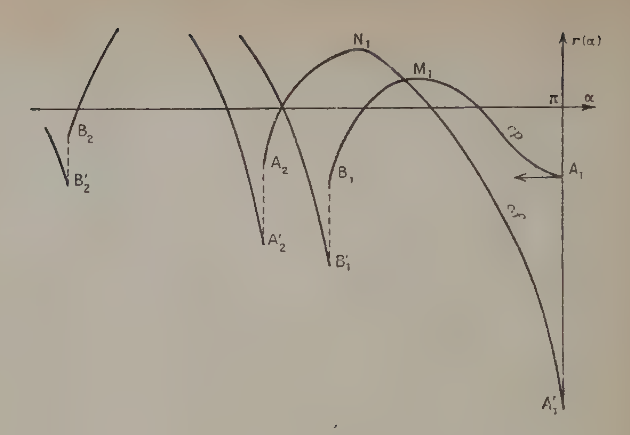


Fig. 27.

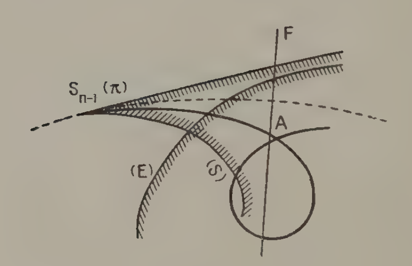


Fig. 28.

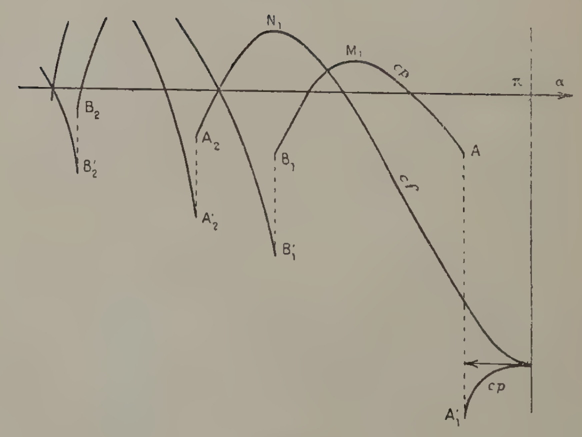


Fig. 29.

e) La branche $A_1M_1B_1$ disparaît complètement lorsque le film est tangent à la branche (S) de la caustique centripète : $r(\alpha)$ prend alors la forme de la figure 30.

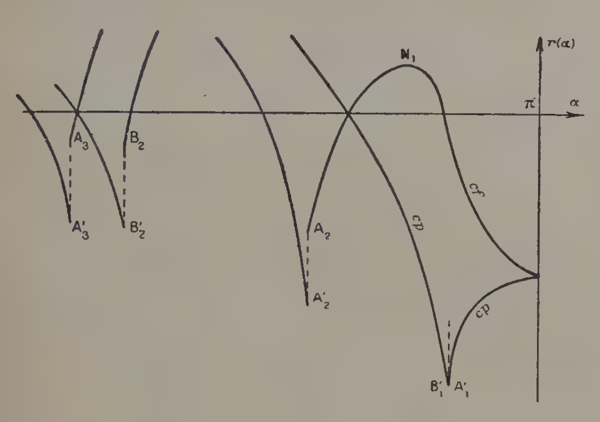


Fig. 30.

f) Le point de rebroussement A_1 se transforme en minimum lorsque $| \rho H |$ continue à croître (ce minimum représente la section de la branche (S) par le film).

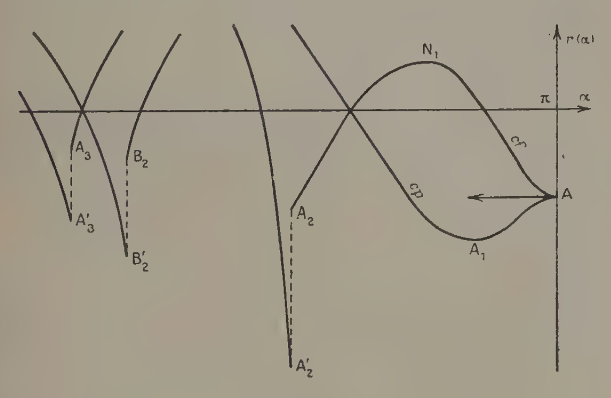


Fig. 31.

g) Le point A remonte ensuite vers 0 et les deux extrema A_1 et N_1 tendant aussi vers 0, on a alors une fonction $r(\alpha)$ identique au premier cas, mais la racine correspond à l'ordre $(n - 1)$ au point de distance angulaire φ_0 (fig. 31).

L'étude des différentes formes que peut présenter $r(\alpha)$ nous renseigne sur l'évolution des caustiques lorsque varie l'énergie des corpuscules. Nous possédons maintenant tous les éléments pour étudier les spectres continus.

CHAPITRE III

Etude des spectres bêta continus.

L'étude d'un spectre continu du type β implique la variation simultanée de α et ρH puisque les directions d'émission peuvent prendre toutes les valeurs, et que les énergies individuelles s'étalent de o à la limite supérieure du spectre. Nous allons envisager le cas le plus simple, et d'ailleurs le plus intéressant ; celui où la trajectoire d'énergie maxima émise sous l'angle $\alpha = 0$ est une trochoïde. Nous savons alors que toutes les autres trajectoires seront périodiques.

L'application de la méthode de la trochoïde aux spectres continus revient à l'étude de courbes dépendant de deux variables. Nous pouvons raisonner de deux façons différentes : ou bien chercher les enveloppes de corpuscules monocinétiques et voir comment varient ces enveloppes avec ρH, ou bien chercher si les trajectoires émises sous l'angle donné α admettent des enveloppes lorsque l'on fait varier ρH et étudier le comportement de ces enveloppes lorsque α vient à varier à son tour. On devrait arriver au même résultat par ces deux procédés.

On sait que, mathématiquement, il n'existe en général pas d'enveloppes à des courbes dépendant de deux paramètres, et que le calcul ne met en évidence que des lieux de points singuliers. D'ailleurs les points de l'enveloppe généralisée doivent vérifier les quatre équations :

$$\text{(III,1)}\quad \varphi_c = \int_{r_0}^{r_c} \frac{C - \frac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}}\, dr \qquad \text{(III,2)}\quad 0 = \int_{r_0}^{r_c} \frac{rdr}{\left[r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}$$

$$\text{(III.3)}\qquad 0 = \int_{r_0}^{r_c} \frac{(r_0A_0 - rA)rdr}{(\rho H^2)\left[r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}$$

$$\text{(III,4)}\qquad 0 = \int_{r_0}^{r_c} \frac{\left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)(r_0A_0 - rA)rdr}{(\rho H)^2\left[r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{5/2}}$$

Ce système est incompatible, sauf si $r_c = r_0$, les trois dernières équations sont alors identiquement vérifiées, et (III,1) donne :

(III,5) $$\varphi = n\delta(\pi, \rho H).$$

Le système est compatible pour les points du cercle $r = r_0$, c'est-à-dire conformément à la théorie, pour des points singuliers des enveloppes.

1. Enveloppes des trajectoires du spectre continu à α donné. — Les points caractéristiques vérifient le système :

$$\begin{cases} \varphi_c = \displaystyle\int_{r_0}^{r_c} \frac{\left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)dr}{r\sqrt{r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}} \\ 0 = \displaystyle\int_{r_0}^{r_c} \frac{(r_0 A_0 - rA)r\,dr}{(\rho H)^2\left[r^2 - \left(C - \frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}} \end{cases}$$

Ces enveloppes ont été mises en évidence et étudiées par J. Thibaud (19). Elles sont beaucoup plus simples que les caustiques des

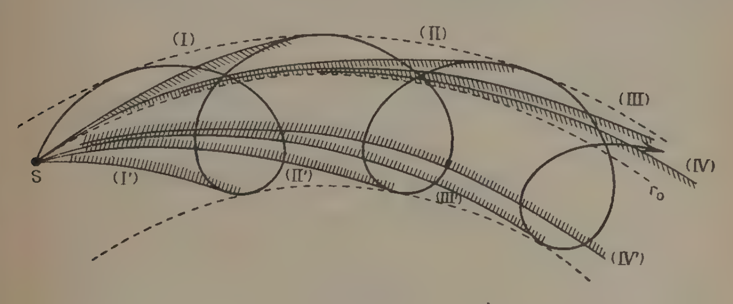


Fig. 32.

particules monocinétiques, se composant d'une infinité de branches (une par système de boucles) passant toutes par S (pour $\rho H = 0$) (fig. 32).

Lorsque $\alpha = 0$ ou $\alpha = \pi$ les branches correspondant aux diverses boucles sont confondues avec le cercle r_0. Il est alors évident que les trochoïdes émises sous l'angle 0 ou π, qui ont leurs sommets S_n sur ce cercle, y sont tangentes aux deux systèmes de caustiques, l'équation (III,4) est donc vérifiée. Nous pouvons donc énoncer le résultat suivant :

Si une source de corpuscules, appartenant à un spectre continu,

émet des particules β dans toutes les directions, les caustiques des trajectoires correspondant à chacune des énergies, admettent une enveloppe constituée par le cercle centré sur le centre de symétrie des pièces polaires et dont le rayon est égal à la distance de la source à ce centre.

2. Etude du phénomène hors du cercle $r = r_0$. — Faisons abstraction de la solution singulière $r = r_0$. Si nous nous reportons à la remarque faite au début du chapitre, nous constatons que l'établissement des quatre équations intégrales donnant l'enveloppe généralisée, relève du symbolisme mathématique, mais que le problème de l'existence physique des deux types d'enveloppes reste entier.

Dans le cas d'une radiation monocinétique, les caustiques ont une réalité physique bien établie, et elles seraient parfaitement observables sur un film photographique disposé convenablement. En réalité, comme en optique, où les aberrations chromatiques se superposent aux aberrations de sphéricité, nous avons affaire à un spectre continu d'énergies. La notion de corpuscules monocinétiques est une abstraction, il n'existe en fait que des spectres continus de vitesses, dont les ρH restent compris entre ρH et $\rho H + d\rho H$, et le nombre de corpuscules émis reste proportionnel à $d\rho H$. La même remarque vaut d'ailleurs pour les enveloppes par rapport à ρH puisqu'on ne peut isoler un angle de tir, et que l'émission a toujours lieu dans l'angle compris entre α et $\alpha + d\alpha$.

On peut alors se demander ce que deviennent les caustiques dans le cas des spectres continus. Si α et ρH sont considérés comme des variables indépendantes, le fait de calculer des enveloppes par rapport à l'une de ces quantités, et de voir comment se comportent ces courbes lorsque varie l'autre, ne constitue qu'une manière arbitraire d'envisager le problème, et il est évident que toute trace d'enveloppe doit disparaître.

Mais α et ρH ne peuvent pas être considérés comme des variables indépendantes, au sens mathématique du mot, car l'expérience nous impose des lois de répartition. Il existe deux fonctions $N(\alpha)$ et $N(\rho H)$ qui régissent respectivement les distributions spatiale et énergétique de l'émission β. A tout maximum présenté par l'une des fonctions de répartition pour une valeur A de la variable, correspond un maximum d'intensité pour le système d'enveloppes, par rapport à l'autre variable, obtenu en donnant à la première la valeur A. Mais de toutes façons ce système ne saurait être caractérisé avec netteté si la fonction considérée est continue.

Dans le cas du spectre β, la distribution angulaire est supposée constante, l'émission est isotrope.

Les enveloppes par rapport à ρH *que nous avions considérées sont inobservables.*

On sait, par contre, que la courbe de distribution énergétique du spectre β admet un maximum. Les caustiques par rapport à cette valeur et les valeurs voisines sont donc observables : il ne saurait y avoir de répartition uniforme hors du cercle r_0. Comme plusieurs systèmes de caustiques sont coupés par un film disposé radialement, les clichés présenteront des sections de bandes successives dans la région $r > r_0$, plus ou moins superposées et modifiées par l'absorbant placé au contact du film (chap. III, § 3, 3°) et les diaphragmes disposés sur le parcours.

La cuve en laiton constituant la cuve à vide du spectrographe (2) étant de dimensions réduites, de nombreuses trajectoires sont arrêtées par les parois, en particulier par le couvercle en ce qui concerne celles du plan équatorial. Cet effet, montré par J. Thibaud (19), est particulièrement net pour les corpuscules émis par des sources éloignées du pourtour des pôles (r_0 de l'ordre de 16 cm.).

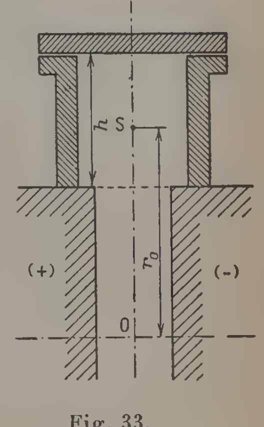


Fig. 33.

La hauteur libre entre les pièces polaires et le couvercle étant $h = 67$ mm. (fig. 33).

3. Etude des concentrations dans le cas d'un spectre continu. — 1° *Recherche géométrique des concentrations.* — Dans le cas d'un spectre continu, le nombre de particules de vitesse donnée est proportionnel à $N(\rho H) d\rho H$:

(III,8) $$d\mathcal{N} = K . N(\rho H) . d\rho H$$

le coefficient K étant défini par :

(III,9) $$K \int_0^{\rho H_{\lim} \beta} N(\rho H) d\rho H = \mathcal{N}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre des particules émises par la source.

L'intensité du rayonnement dû aux particules de cette énergie est alors :

(III,10) $$dI = \frac{K}{2\pi} N(\rho H) d\rho H \frac{d\alpha}{dr}$$

et l'intensité totale au point M est :

(III,11) $$I = \int_0^{\rho H_{\lim} \beta} \frac{K}{2\pi} N(\rho H) \frac{d\alpha}{dr} d\rho H.$$

Nous prendrons égale à zéro la limite inférieure de l'intégrale, c'est-à-dire que nous nous bornerons pour l'instant à des considérations purement géométriques, en faisant abstraction de tout mode de détection $\left(\text{à l'exception de la position du détecteur, fixée par } \frac{d\alpha}{dr}\right)$.

Le problème, comme dans le cas des corpuscules monocinétiques, revient à la résolution du système :

$$(\text{III},12)\quad \left\{\begin{aligned} \varphi_0 &= \int_{r_0}^{r} \frac{r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}} \\ I &= \int_0^{\rho H \lim\beta} \frac{K}{2\pi} N(\rho H)\frac{d\alpha}{dr}\, d\rho H \end{aligned}\right.$$

mais on a cette fois :

$$dr = \frac{\partial r}{\partial\alpha}\, d\alpha + \frac{\partial r}{\partial\rho H}\, d\rho H$$

avec :

$$(\text{III},13)\quad \frac{\partial r}{\partial\alpha} = \frac{r r_0 \sin\alpha \sqrt{r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}}{r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}} \int_{r_0}^{r} \frac{rdr}{\left[r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}$$

$$(\text{III},14)\quad \frac{\partial r}{\partial\rho H} = \frac{r\sqrt{r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2}}{r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}} \int_{r_0}^{r} \frac{(r_0A_0 - rA)rdr}{(\rho H)^2\left[r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \frac{r_0A_0}{\rho H} - \frac{rA}{\rho H}\right)^2\right]^{3/2}}$$

Pour résoudre le problème dans son ensemble, il faudrait éliminer α entre φ_0 et I, et intégrer par rapport à ρH. On aurait alors une fonction $I(r)$ dépendant du paramètre φ_0. Ce calcul n'est évidemment pas possible, aussi allons-nous borner cette étude au voisinage de $r = r_0$.

Pour avoir une concentration il faut que I soit infini, il faut donc qu'en un point du rayon-vecteur r, les deux dérivées partielles s'annulent pour une même valeur de α. Nous savons que pour $r \neq r_0$ cette condition n'est pas réalisée et que seuls les points de $r = r_0$ vérifient la double équation $\frac{\partial r}{\partial\alpha} = \frac{\partial r}{\partial\rho H} = 0$ pour $\alpha = 0$ ou $\alpha = \pi$.

Remarquons que si une seule dérivée partielle est nulle, il n'y a

pas concentration de rayonnement : les caustiques monocinétiques, aussi bien que les enveloppes par rapport à ρH, ne sont plus détectables. Nous avons montré que l'intensité n'est pas uniforme hors du cercle r_0, mais il n'y a pas, physiquement, de concentration. Ces résultats sont valables quel que soit φ_0, l'intensité est donc infinie sur tout le pourtour du cercle.

Si une source, placée à la distance r_0 *du centre de symétrie du champ magnétique, émet un spectre* β *continu, il existe une concentration du rayonnement en tout point du cercle* $r = r_0$.

Cette concentration résultant des propriétés géométriques du système existe indépendamment de tout détecteur, toutefois on ne peut physiquement la concevoir en faisant abstraction de son mode de détection. Au phénomène primaire viendront alors s'ajouter des effets secondaires, telle que l'influence des absorbants placés au contact du film puisque ce dernier est utilisé à l'Institut de Physique atomique (film X-Kodak ou Kodirex). L'action du rayonnement sur l'émulsion sortant du cadre de notre étude, nous nous bornerons à préciser le rôle des absorbants.

2° *Conditions d'observation.* — Auparavant nous devons préciser les conditions d'observation de la concentration ; comme elle est due

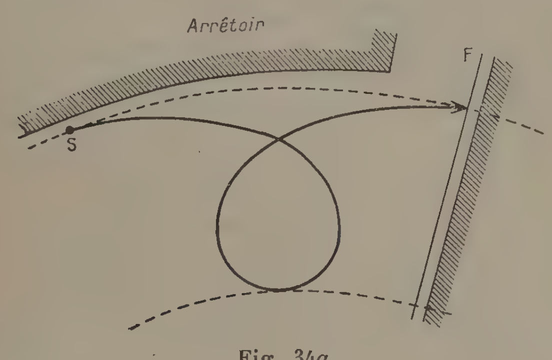


Fig. 34*a*.

aux trajectoires dont l'angle de tir vérifie $\sin \alpha = 0$ deux cas vont se présenter : les rayons directs correspondant à $\alpha = \pi$ (fig. 34*a*), et les rayons rétrogrades émis sous l'angle $\alpha = 0$.

a) Si l'on place un film frontal devant S dans le sens de propagation des enroulements, il y aura une trace noire intense pour $r = r_0$; cette trace subsistera lorsqu'on placera un arrêtoir au-dessus de S (fig. 34*a*) ; par contre, elle disparaîtra avec un arrêtoir inférieur, placé juste au voisinage de $r = r_0$.

b) Un film rétrograde enregistrera le phénomène pour $\alpha = 0$; la

trace subsistera avec un arrêtoir inférieur (fig. 34b) et disparaîtra avec un arrêtoir supérieur placé juste au voisinage de $r = r_0$.

La trace correspondant aux rayons directs est plus facile à observer que celle qui correspond aux rayons rétrogrades, cette dernière n'est

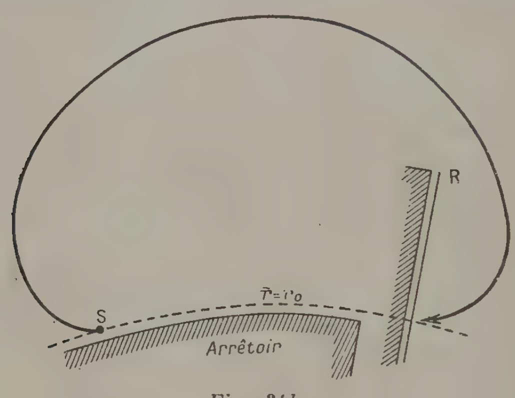


Fig. 34b.

visible que dans les champs très intenses, là où n'existent que des trochoïdes dont la limite supérieure r_2 rentre dans les dimensions de la cuve à vide.

3° *Action des absorbants.* — L'intégrale donnant $I(r)$ était de la forme :

$$I(r) = \int_0^{\rho H_{\lim \beta}} \frac{K}{2\pi} N(\rho H) \frac{d\alpha}{dr} d\rho H.$$

Nous avions adopté zéro comme limite inférieure, en vue de mettre en évidence géométriquement les points où $I \to \infty$.

Dès qu'on veut détecter la concentration $r = r_0$ par des moyens physiques quelconques, se pose le problème de l'absorption du rayonnement par les écrans matériels (parois de l'aiguille, filtre placé devant le film, et émulsion elle-même). On peut admettre que ceux-ci exercent deux actions différentes sur le phénomène : d'une part, ils arrêtent tout corpuscule d'énergie inférieure à celle de la radiation tolérée, et d'autre part, ils sélectionnent le rayonnement restant, suivant l'angle d'impact. Pour préciser ces actions, il nous faut regarder d'un peu plus près le mécanisme de la formation de la raie $r = r_0$.

Considérons une position donnée φ_0 du film sur le pourtour polaire, comme le spectre est continu, il existe une radiation qui focalise en φ_0. On a pour une telle radiation :

(III,15) $$\varphi_0 = n . \delta(\pi, \rho H)$$

en se bornant aux rayons directs, d'où :

$$\delta(\pi, \rho H) = \frac{\varphi_0}{n} .$$

Faisant abstraction de l'absorbant, c'est-à-dire nous bornant au phénomène géométrique pur, nous pourrons toujours trouver une valeur de n assez grande pour fournir un $|\rho H|$ compris dans le spectre, puisque $|\delta|$ est une fonction croissante de $|\rho H|$. Etant donnée cette valeur ν, l'équation admettra une infinité de solutions pour $n > \nu$. Il existe donc toujours une infinité de radiations de ρH différents, qui viennent focaliser en un point donné du cercle r_0, et ceci quelle que soit la position de ce point sur le cercle : *la raie existe sur tout le pourtour du cercle.*

Nous reportant à l'étude de la fonction $r(\alpha)$ (chap. II), pour des corpuscules monocinétiques, remarquons que, parmi tous les cas étudiés, seuls le 1er et le 7e nous ont montré une focalisation pour $r = r_0$, et ces cas correspondaient précisément à $\varphi_0 = n.\delta(\pi, \rho H)$.

Les radiations responsables de la concentration sont donc celles pour lesquelles la précession est un diviseur de φ_0, les autres venant brouiller le phénomène.

Exemple. — Soit le champ obtenu avec des pièces polaires cylindriques, un entrefer $E = 2$ cm., un courant magnétisant $2i = 4$A, la source de radium C étant à $r_0 = 13{,}7$ cm. La concentration au point $\varphi_0 = -\frac{\pi}{2}$ correspondra aux ρH suivants :

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	→ ∞
$\lvert\delta_n\rvert$	1,5708	0,7854	0,5226	0,3927	0,3142	0,2618	0,2244	0,1964	0,1745	0,1571	→ 0
$\lvert\rho H\rvert$	> lim β	> lim β	> lim β	> lim β	10 330	9 030	8 040	7 250	6 570	6 030	→ 0

Entre ces deux solutions, s'intercalent tous les cas successifs étudiés pour $r(\alpha)$: *La concentration nous apparaît donc globalement comme la somme d'une infinité de concentrations élémentaires correspondant chacune à des corpuscules issus d'une région déterminée du spectre* β.

Le choix des radiations qui limitent ces raies élémentaires n'est pas arbitraire, il faut qu'elles encadrent la racine $(\rho H)_n$, correspondent à un cas particulier de $r(\alpha)$, et permettent de retrouver les conditions d'observabilité des foyers, telles que nous les avons définies au chapitre II (§ 2, 2°). Le seul cas possible correspond alors au film tangent

à la trajectoire émise sous l'angle $\alpha = \pi$, à l'exclusion de la position tangente à la caustique (S) d'ordre $(n - 1)$.

Une raie élémentaire sera donc définie par les radiations comprises à l'intérieur d'un cycle complet de la fonction $r(\alpha)$. Les limites de ces raies, dans l'exemple numérique précédent, sont données par le tableau :

n	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\mid(\rho H)_n\mid$		10 330	9 030	8 040	7 250	6 570	6 030	5 560	5 170	4 820
$\mid$ lim inf $\mid$	10 730	9 340	8 230	7 340	6 660	6 100	5 640	5 230	4 860	

A partir d'un certain ordre n, la limite supérieure de l'intervalle devient inférieure à $(\rho H)_n$; on est alors dans le domaine des trochoïdes « contractées » ($|\delta| < |\varepsilon|$). Nous savons que dans ce domaine $S_n(\pi)$ n'est plus détectable au moyen d'un film frontal. L'égalité correspond à la courbe qui possède, à la fois, son foyer et un point de tangence, sur le film : c'est la trochoïde pour laquelle $\delta = \varepsilon$.

Envisageons maintenant le cas où un filtre absorbant est placé devant le film ; le spectre est alors amputé vers les faibles énergies, ce qui a pour effet de supprimer un nombre infini de racines à l'équation :

$$\delta[\pi_1(\rho H)_n] = \frac{\varphi_0}{n}$$

et l'existence des racines qui subsistent est liée à la condition :

$$\text{(III,16)} \qquad |\delta(\rho H_i)| \leqslant \frac{|\varphi_0|}{n} \leqslant |\delta(\rho H_{\lim \beta})|$$

ρH_i représentant la radiation d'énergie minima tolérée par l'absorbant.

Si aucune valeur de n ne permet à cette double inégalité d'être vérifiée, on ne pourra pas détecter la concentration au point avec l'absorbant considéré. En général, ces points ne sont pas isolés, mais un certain arc du cercle r_0 jouit de cette propriété. Le cas se présente, en particulier, si $|\delta(\rho H_i)| > \frac{1}{2} |\delta(\rho H_{\lim \beta})|$, il n'y aura qu'une région de non-observabilité si le 3e ordre empiète sur le second, autrement dit, si $|\delta(\rho H_i)| \leqslant \frac{2}{3} |\delta(\rho H_{\lim \beta})|$ et, plus généralement, on peut prévoir l'existence de n zones si :

$$\frac{n}{n+1} |\delta(\rho H_{\lim \beta})| \leqslant |\delta(\rho H_i)| \leqslant \frac{n+1}{n+2} \delta(\rho H_{\lim \beta})|$$

mais de toutes façons, à partir du rang n, la trace est permanente sur tout le pourtour des pièces polaires. Elle est donc d'autant plus facile à détecter qu'on s'éloigne davantage de S, ce qui est en accord avec l'observation.

Exemple I. — Dans le champ étudié ($E = 2$ cm., $2i = 4$A, $r_0 = 13{,}7$ cm.). On trouve, en adoptant $|\rho H_{\lim \beta}| = 11\,400$ comme limite supérieure du spectre β du RaC, $|\delta(\rho H_{\lim \beta})| = 0{,}3670$ radian. La raie sera permanente sur tout le pourtour des pôles si :

$$|\delta(\rho H_i)| = 0{,}1835 \qquad \text{soit} \qquad |\rho H_i| = 6\,850$$

qui correspond à un absorbant de 720 mg./cm².

Pour une épaisseur plus grande, il existera des points où la concentration n'est pas observable, c'est ainsi que pour 1 mm. de plomb où 1 134 mg./cm² on a les résultats suivants :

$$|\rho H_i| = 9\,230 \qquad |\delta(\rho H_i)| = 0{,}2685$$

compris entre les 2/3 et les 3/4 de $\rho H_{\lim \beta}$:

de $\varphi_0 = 0$ à $\varphi_0 = -0{,}2685$	Rien
de $\varphi_0 = -0{,}2685$ à $\varphi_0 = -0{,}3670$ . . .	Raie détectable
de $\varphi_0 = -0{,}3670$ à $\varphi_0 = -0{,}5370$ . . .	Rien
de $\varphi_0 = -0{,}5370$ à $\varphi_0 = -0{,}7340$ . . .	Raie détectable
de $\varphi_0 = -0{,}7340$ à $\varphi_0 = -0{,}8055$ . . .	Rien
de $\varphi_0 = -0{,}8055$ à l'infini	Raie détectable

La raie est ainsi détectable pour toutes les positions du film à partir d'une distance de 11.03 cm. de la source, prise sur le cercle.

Un film muni d'un filtre tolérant (ρH) dans une zone où la détection est possible, n'enregistre donc que les raies élémentaires d'ordre inférieur, compatibles avec la condition d'existence. Cette action conditionne l'intensité et la finesse de la raie détectée.

L'absorbant agit également, pour des corpuscules de $|\rho H| > |\rho H_i|$, sur les angles d'impact. Soit u cet angle, si l est l'épaisseur du film, celui-ci agit sur la particule comme une épaisseur $l' = \dfrac{l}{\cos u}$ qui correspond à $|\rho H'| > |\rho H|$.

Exemple II. — Soit un corpuscule de $|\rho H| = 10\,000$, qui arrive sur un film recouvert de 1 mm. de plomb, sous l'angle $|u| = 25°$, l'absorbant traversé est alors :

$$e' = \frac{1\,134}{\cos 25°} = 1\,251 \text{ mg./cm}^2 \text{ qui correspond à } |\rho H| = 9\,800.$$

La radiation est encore tolérée.

Par contre, si $|u| = 45°$, $e' = 1\,604$ mg./cm², le corpuscule est arrêté.

Il existe ainsi, pour chaque ρH, un angle w ou *angle d'impact limite*, défini par :

$$\cos w = \frac{\bar{e}(\rho H_i)}{\bar{e}(\rho H)}$$

où $\bar{e}(\rho H)$ désigne la fonction donnant la portée limite en fonction du ρH (Ellis, Chadwick, Rutherford) (21). Dans l'exemple cité plus haut on a : $\cos w = 0{,}8757$, $|w| = 28°52'$.

Le calcul montre que tant qu'on se borne à étudier les phénomènes au voisinage du cercle moyen. comme les rayons sont sensiblement normaux, et comme les sections des caustiques monocinétiques se produisent au voisinage des sommets, on peut négliger cet aspect de l'action des absorbants, en se limitant à r voisin de r_0.

4. Calcul de la structure de la raie. — Un calcul rigoureux basé sur les équations de définition :

$$(\text{III},17)\quad \left\{\begin{aligned} \varphi_0 &= \int_{r_0}^{r} \frac{r_0 \cos\alpha + \dfrac{r_0 A_0}{\rho H} - \dfrac{rA}{\rho H}}{r\sqrt{r^2 - \left(r_0\cos\alpha + \dfrac{r_0A_0}{\rho H} - \dfrac{rA}{\rho H}\right)^2}}\,dr \\ I(r) &= \int_{\rho H_i}^{\rho H_{\lim}} \beta\,\frac{K}{2\pi}\,N(\rho H)\,\frac{d\alpha}{dr}\,d\rho H \end{aligned}\right.$$

n'est pas possible. Pour obtenir la forme de la raie 9 030, en première approximation, nous avons opéré de la façon suivante : nous avons déterminé toutes les fonctions $r(\alpha)$ correspondant à des ρH échelonnés de $|\rho H| = 8\,230$ à $9\,340$, de 25 unités en 25 unités. Prenant des intervalles $\Delta\alpha$ de 6′, et divisant le film en intervalles Δr de 0,01 cm, nous avons compté sur une courbe $r(\alpha)$ le nombre de points d'impact à l'intérieur d'un intervalle Δr. Ce nombre admet pour limite $\frac{\partial r}{\partial \alpha}$ lorsque $\Delta\alpha \to 0$, $\Delta r \to 0$. Multipliant par le poids

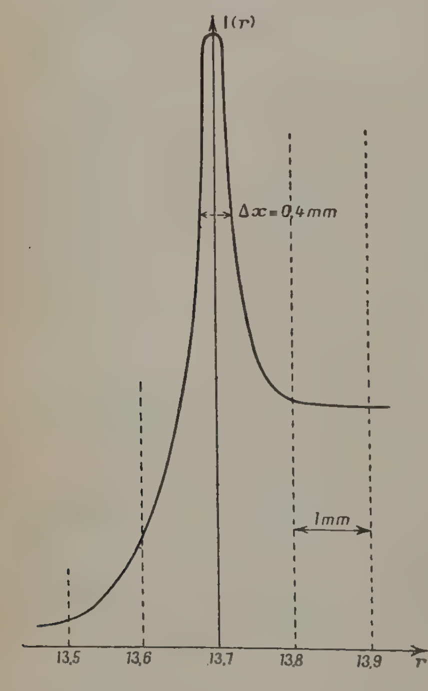


Fig. 35.

statistique N(ρH), et faisant la somme pour tous les | ρH |, pour chaque intervalle Δr, nous aurons un ordre de grandeur relatif pour la fonction $I(r)$. Il est d'ailleurs à remarquer que ce procédé de calcul, pour grossier qu'il soit, est calqué sur le processus physique, et rend mieux compte du mécanisme de formation de la concentration, que tout autre procédé analytique.

Nous avons ainsi obtenu la raie 9 030, dont la largeur Δx prise de la moitié de sa hauteur, est de 0,4 mm. (fig. 35).

Nous définissons ainsi la finesse de la raie, et nous allons étudier cette propriété lorsque varient les conditions de l'expérience.

5. **Etude de la finesse de la concentration.** — L'étude de la structure d'une raie élémentaire par cette méthode met ainsi en évidence les deux sortes de concentrations déjà rencontrées pour les corpuscules monocinétiques : celles qui sont dues à la présence des caustiques, et celles qui traduisent que le cosinus est stationnaire autour de $\alpha = \pi$.

Le calcul montre que la finesse de ces deux types de concentration croît avec l'énergie du rayonnement, et décroît avec l'ordre n. Soient, en effet, des corpuscules d'énergies correspondant à ρH et $\rho H - d\rho H$ on a : $d\varphi = n . \frac{\partial \delta}{\partial \rho H} d\rho H$.

Les deux branches de la caustique (S) correspondant à $\rho H - d\rho H$ ont pour équation (chap. II, § 1, 1°) :

$$\text{(III,18)} \qquad \begin{cases} d\varphi = -3nKd\alpha^2 \\ dr = \pm 2r_0 nKd\alpha^3. \end{cases}$$

Substituant $d\varphi$ il vient :

$$dr = \pm \frac{2r_0}{\sqrt{27}} \frac{n}{\sqrt{K}} \left(\frac{\partial \delta}{\partial \rho H} d\rho H \right)^{3/2}$$

de sorte que les caustiques, bien qu'elles coupent le film au même point caractéristique (même valeur de $d\alpha$), s'écartent de plus en plus ; la finesse décroît donc avec n. L'action de | ρH | ne peut se mettre en évidence que numériquement, nous l'admettrons comme résultat du calcul.

Ces résultats vont nous permettre de discuter la finesse en fonction des conditions physiques du problème.

1° *En fonction de l'épaisseur du filtre.* — Lorsque l'épaisseur de l'absorbant croît, les raies élémentaires disparaissent les unes après les autres, en commençant par celles qui, de faible | ρH |, possèdent l'ordre le plus élevé. La finesse de la concentration augmente, d'une part parce que n diminue, d'autre part parce que | ρH | augmente : *la raie s'affine lorsque l'absorbant croît.*

Lorsque au contraire l'épaisseur diminue, les raies élémentaires apparaissent dans l'ordre croissant mais toutes sont constituées par

des trochoïdes dilatées. Si elle devient très faible elle laisse filtrer les corpuscules pour lesquels $|\delta| < |\varepsilon|$. Nous savons que dans ce cas les foyers $S_n(\pi)$ sont inobservables sur les détecteurs frontaux. Il ne saurait donc y avoir de raie fine si l'absorbant est trop faible. Dans chaque cas, pour des conditions de champ données, il existera un absorbant minimum pour arrêter ces trajectoires.

2° *En fonction du champ magnétique.* — Deux facteurs conditionnent l'action de H, ce sont l'intensité, et le gradient.

Lorsque le gradient du champ diminue, les trochoïdes se contractent de plus en plus ; la raie s'élargit. C'est ainsi que la raie finit par disparaître lorsque r_0 s'approche du rayon polaire, là où le gradient magnétique disparaît : elle est alors plus épaisse. Ce fait s'explique aisément si on remarque que $|\delta| \to 0$ dans cette région, et que non

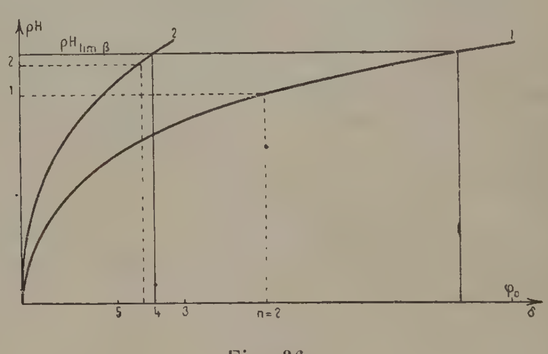


Fig. 36.

seulement l'ordre n croît indéfiniment, mais qu'il y a disparition complète des branches (S) des caustiques, qui se réduisent à la source elle-même.

Par contre, si le gradient augmente (entrefer faible) on doit s'attendre à observer une raie fine, même lorsque r_0 est très voisin du rayon des pièces polaires, à cause de la décroissance très rapide du champ magnétique, dans ce cas.

La finesse varie également avec l'intensité du champ. La précession étant une fonction croissante de $|\rho H|$ est une fonction décroissante de rA, puisque nous avons montré que les variations de ces deux facteurs étaient antagonistes (ce résultat contient d'ailleurs l'action du gradient, et celle de l'intensité). Nous pouvons donc dire qu'augmenter l'intensité du courant magnétisant revient à augmenter l'ordre n, donc à diminuer la finesse de chaque raie élémentaire. Mais l'augmentation de l'intensité a également une autre conséquence intéressante.

Lorsque l'intensité du courant magnétisant croît, la précession décroît, et, pour une valeur donnée de φ_0, l'ordre croît.

a) Supposons que l'absorbant soit tel qu'il ne laisse passer que la raie élémentaire la plus pénétrante ; nous allons préciser les divers aspects d'un cliché lorsque l'absorbant augmente de plus en plus vers la portée limite du maximum du spectre.

Prenons notre exemple numérique déjà étudié ($2i = 4$A, $E = 2$ cm., $r_0 = 13,7$ cm.). Nous avons montré que la raie élémentaire la plus pénétrante était d'ordre 5, et avait son centre à $|\rho H| = 10\,330$ et son début à $|\rho H| = 9\,340$. Il existe, en outre, un début de raie d'ordre 4, de 10 730 à 11 400, mais dont le centre se trouverait au delà de la limite supérieure du spectre ; ce début de raie est négligeable, car, d'une part, il n'intéresse pas le voisinage immédiat du cercle $r = r_0$, et d'autre part, comme la fonction $N(\rho H)$ est très voisine de zéro, il y a probabilité d'émission très faible.

L'absorbant nécessaire pour isoler la raie élémentaire 10 330 est 1 159 mg./cm² soit 1,02 mm. de plomb, ce qui représente un cos w donné pour tous les ρH du spectre par :

$\lvert\rho H\rvert$	9 340	9 500	10 000	10 330	10 500	10 730
cos w	1	0,974	0,898	0,854	0,834	0,806

la raie est pratiquement entière et bien définie. Si l'absorbant croît, la concentration des caustiques s'estompe, et il ne subsiste que la concentration $\alpha = \pi$ lorsque $|\rho H| = 10\,330$. La raie s'affaiblit et a tendance à se déplacer vers $r < r_0$ en même temps que sa finesse diminue, elle disparaît lorsque $|\rho H| = 10\,730$, soit pour 1 437 mg./cm².

Considérons alors un champ faible, mais tel qu'il n'existe que des courbes périodiques, l'équation : $|\delta(\rho H_n)| = \frac{|\varphi_0|}{n}$ définit un ordre n minimum, correspondant à la radiation la plus pénétrante, compatible avec l'existence d'une raie fine. Faisons alors varier φ_0. Tant que $|\varphi_0| < |\delta(\rho H_{\lim\beta})|$, on a $n = 1$, et la pénétration de la raie augmente avec φ_0 ; puis elle tombe brusquement au moment où l'on passe à l'ordre 2, et ainsi de suite, de sorte que pour une position donnée de F la pénétration maxima de la raie fine peut varier dans de très larges limites, et, en général, elle est différente de celle de la limite supérieure du spectre. Même si la pénétration est maxima, une légère variation des conditions du champ la ramène en arrière.

Lorsque l'intensité augmente, l'ordre n augmente également, et comme $|\rho H_{n-1}|$ est très voisin de $|\rho H_n|$, cette dernière raie sera

très voisine de la limite supérieure du spectre β, de sorte que, quel que soit φ_0, la pénétration de la raie fine sera toujours très voisine de la pénétration maxima du spectre. C'est pourquoi cette propriété croît avec l'intensité du champ magnétique.

Dans des champs magnétiques très intenses, les trochoïdes sont pour la plupart (jusqu'à des $|\rho H|$ assez grands) des trochoïdes contractées, où $|\delta| < |\varepsilon|$. Nous savons qu'on n'observe pas de raie fine dans ces conditions, et que pour observer une raie correcte il faut augmenter l'absorbant, pour ne tolérer que le voisinage immédiat de la limite supérieure du spectre.

L'augmentation de l'intensité du champ magnétique n'est pas favorable à l'observabilité d'une raie fine.

Considérons alors des conditions de champ déterminées, entrefer et intensité du courant magnétisant donnés, et, dans une série d'expériences, faisons varier le rayon-vecteur r_0 de la source. L'écartement des caustiques varie avec r_0, la finesse devrait donc diminuer, mais sa variation antagoniste avec le champ magnétique l'emporte, et *la finesse augmente à mesure qu'on s'éloigne du centre des pièces polaires.* Comme la source n'est jamais ponctuelle, l'épaisseur de la raie sera toujours au moins égale à celle de la source. Nous avons vu que, pour $2i = 4$A, E $= 2$ cm., $r_0 = 13{,}7$ cm., elle n'en diffère que de 0,4 mm. et pour des r_0 de l'ordre de 16 cm., la raie aura sa finesse maxima.

6. Etude des phénomènes dans les champs faibles. — Nous avons émis jusqu'ici l'hypothèse que toutes les courbes étaient des trochoïdes, ce qui supposait des champs magnétiques suffisamment intenses.

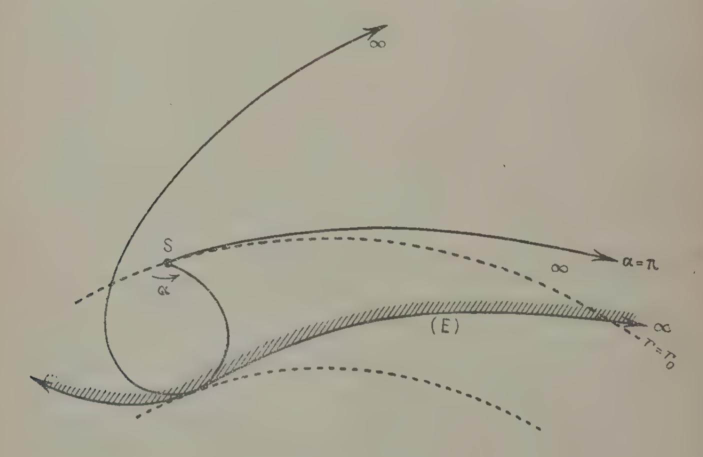


Fig. 37.

Rejetons cette condition et plaçons-nous maintenant dans le cas le plus général où trois circonstances peuvent se présenter :

1° corpuscules mous, ou corpuscules dont toutes les trajectoires sont bornées ;

2° corpuscules d'énergies moyennes possédant un angle limite ;

3° corpuscules durs, n'admettant que des trajectoires apériodiques.

Le premier cas a fait l'objet de l'étude précédente, nous savons qu'il existe une raie r_0 dont nous avons défini les propriétés.

Le troisième cas intéresse la région de la limite supérieure du spectre, les trajectoires ont été étudiées au chapitre premier. La fonction δ prend alors des valeurs imaginaires. et les systèmes d'enveloppes se réduisent au premier système avec apparition de branches infinies (fig. 37).

Il n'y a donc pas de branche (S). Comme la raie est précisément formée par les points singuliers de ces caustiques, leur disparition entraîne celle de la concentration.

Il en est de même de la concentration autour de la trajectoire correspondant à $\alpha = \pi$, car, si elle est détectable dans le voisinage immédiat de la source, son épaisseur Δr augmente dans de larges limites dès qu'on s'éloigne; en première approximation, si l'on admet que la radiation dont l'énergie constitue la limite supérieure du spectre β n'est pas déviée par le champ magnétique, on trouve pour $\varphi_0 = -\frac{\pi}{4}$: $\Delta r = 5$ cm. et pour $\varphi_0 = -\frac{\pi}{2}$: $\Delta r \to \infty$.

La concentration sur le cercle $r = r_0$ *n'existe donc pas lorsque les conditions du champ sont telles que toutes les trajectoires sont apériodiques.*

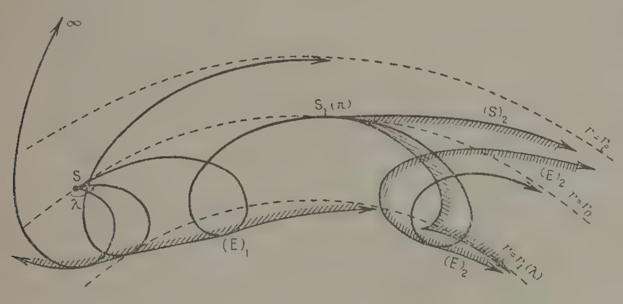


Fig. 38.

Si le produit ρH est tel que les corpuscules présentent à la fois des trajectoires périodiques et des branches infinies, nous savons qu'il existe une trajectoire asymptote à l'orbite stationnaire et correspondant à l'angle limite λ. Les diverses enveloppes ont alors l'aspect de la figure 38.

Il est facile de voir que pour des énergies voisines de celles des corpuscules considérés, le phénomène, dans la région du cercle, est exactement le même que dans le cas des trochoïdes.

Il existe donc une raie fine pour les rayons directs.

Par contre comme la courbe correspondant à l'angle de tir $\alpha = 0$ est apériodique, la concentration n'est pas détectable sur les films rétrogrades.

Le phénomène subsistera tant que $\lambda \neq \pi$, pour $\lambda = \pi$, c'est-à-dire lorsque le cercle $r = r_0$ est la trajectoire correspondant au mouvement stationnaire, la raie cesse d'exister puisqu'on arrive dans le domaine exclusif des trajectoires apériodiques.

En résumé, l'existence géométrique de la concentration est une conséquence directe de la périodicité des trajectoires, elle n'a lieu que s'il y a des trochoïdes. Le cas où il existe une courbe limite constituant la transition entre les trajectoires totalement apériodiques des particules de grande énergie, et les trajectoires totalement périodiques des particules de faible énergie, la raie rétrograde disparaîtra lorsque les conditions du champ seront telles que $\lambda = 0$ et la raie directe s'effacera à son tour pour $\lambda = \pi$. La pénétration maxima de la raie pour des champs faibles est donc celle de la particule dont l'orbite stationnaire a pour rayon r_0. Remarquons que la pénétration de la raie « rétrograde » est toujours très inférieure à celle de la raie « directe ».

CONCLUSION

L'étude des trajectoires des particules du spectre β émises par une source placée, sans collimateur, dans l'entrefer d'un électro-aimant où règne un champ magnétique inhomogène à symétrie de révolution, nous a donc permis d'arriver aux résultats suivants valables dans le plan de symétrie de l'entrefer :

1° Prévoir l'existence d'une raie intense et fine, permanente sur tout le pourtour des pièces polaires, à la hauteur de la source, visible sur des films directs ou rétrogrades.

2° On peut effacer cette raie sur des films directs par des arrêtoirs inférieurs, placés juste au-dessous de la source, alors qu'elle apparaîtrait, dans ces conditions, sur un film rétrograde. Inversement, la raie directe subsiste avec un arrêtoir supérieur alors que la raie rétrograde disparaîtrait.

3° La raie s'épaissit et disparaît lorsqu'on s'approche du rayon des pièces polaires, par contre, elle s'affine de plus en plus à mesure qu'on s'éloigne vers la périphérie.

4° La pénétration de cette raie varie avec le champ magnétique, elle est d'abord égale à $\bar{e}(\rho H)$ (Rutherford) (21), puis elle se sature au voisinage de la pénétration limite du spectre β.

5° L'épaisseur de la raie est égale, en première approximation, à celle de la source. Sa finesse augmente avec l'absorbant, donc avec l'énergie des corpuscules, et elle décroît avec le champ magnétique.

6° La raie s'efface sans perdre sa finesse, lorsque le champ magnétique tend vers zéro, sa disparition coïncide avec l'apparition sur r_0 de l'orbite stationnaire de la radiation la plus molle, tolérée par l'absorbant.

7° Pour une radiation donnée, lorsqu'on fait croître l'absorbant, la raie subsiste après la disparition des traces situées principalement dans la région $r > r_0$, les corpuscules responsables de cette concentration arrivant normalement à la surface du film photographique.

Le phénomène de focalisation ainsi mis en évidence est nettement différent de celui qui avait été étudié par K. Siegbahn au voisinage des orbites stationnaires. Les champs à fort gradient, utilisés à l'Institut de Physique Atomique, ne permettent d'ailleurs pas la focalisation radiale prévue par cet auteur.

Signalons enfin que les résultats expérimentaux obtenus par M. J. Thibaud justifient les prévisions théoriques.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Thibaud. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 447.
2. J. Thibaud, L. Cartan, P. Comparat. — *Quelques techniques actuelles en physique nucléaire*, 1938 (Gauthier-Villars).
3. J. Thibaud et Dupré-la-Tour. — *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **198**, 805.
4. J. Thibaud. — *Nature*, 1933, **132**, 480.
5. J. Thibaud. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 915.
6. J. Thibaud. — *Ann. Soc. Scient. Bruxelles, B*, 1934, **54**, 36.
7. J. Thibaud. — *Phys. Review*, U. S. A., 1934, **45**, 787.
8. J. Thibaud. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 1629.
9. F. Joliot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 1622.
10. J. Thibaud. — *Ann. Univ. Lyon*, section B, 1936.
11. L. Cartan. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 1604.
12. L. Cartan. — *Journ. de Phys.*, 1934, 257.
13. Coggeshall et Muskat. — *Physical Review*, U. S. A., 15 octobre 1944, **66**, 187-198.
14. Wallauschek. — *Zeitschrift für Physik*, 27 février 1941.
15. N. Svartholm et K. Siegbahn. — *ARK mat. Ast fys. Sverige*, 1947, **33**, n° 4 A, art. 21.
16. N. Svartholm. — *ARK mat. ast. Fys. Sverige*, 1947, **33**, n° 2 A, art. 24.
17. W. Bleakney et J. A. Hipple. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 521.
18. C. W. Monk et G. K. Werner. — *Rev. of Scient. Instr.*, 20 février 1949, 93.
19. J. Thibaud. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 934.
20. J. Thibaud. — *Revue Scientifique*, 1948, n° 3296, 455.
21. Ellis-Chadwick et Rutherford. — *Radiation from radio-active substances.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SCHÉMAS DE NIVEAUX NUCLÉAIRES. DÉSINTÉGRATION DE $^{76}_{33}$AS ET DE $^{99}_{42}$Mo EN ÉQUILIBRE AVEC $^{99}_{43}$Tc[+]

Par Nadine MARTY-WOLLMAN
Ingénieur E. S. P. C. I.

SOMMAIRE. — Le but de ce travail a été l'établissement des schémas de niveau de quelques noyaux ($^{76}_{34}$Se et $^{99}_{43}$Tc formés respectivement par les réactions :

$$^{76}_{33}\mathrm{As} \xrightarrow[26{,}7\mathrm{h}]{\beta-} {}^{76}_{34}\mathrm{Se},\quad {}^{99}_{42}\mathrm{Mo} \xrightarrow[67\mathrm{h}]{\beta-} {}^{99}_{43}\mathrm{Tc},\quad {}^{99}_{142}\mathrm{Mo} \xrightarrow[67\mathrm{h}]{\beta-} {}^{99}_{43}\mathrm{Tc}^{\times} \xrightarrow[6{,}6\mathrm{h}]{e-} {}^{99}_{43}\mathrm{Tc})$$

en déterminant les énergies et intensités relatives des spectres β et des rayons γ émis dans ces désintégrations. Pour cela on a construit un spectromètre à focalisation semi-circulaire muni de deux compteurs en coïncidence.

Après avoir rappelé les principales données théoriques relatives aux spectres β et aux rayonnements γ et leur utilisation pour interpréter les données expérimentales, on cite les différents types de spectromètres en service ; on décrit ensuite en détail l'appareil qui a été utilisé dans ce travail et les compteurs munis de fenêtres minces dont on a étudié l'absorption et la diffusion ; on détermine par une méthode graphique l'angle solide utilisable et le pouvoir de résolution du spectromètre et l'on mesure expérimentalement cette dernière grandeur.

On rappelle des travaux relatifs à la désintégration de ^{76}As et indique sa préparation en source mince de grande intensité. Le spectre β d'énergie maxima 3,15 ± 0,03 MeV est décomposable en quatre spectres partiels d'énergie maxima 3,15, 2,57, 1,5, 0,4 MeV. Les énergies des rayons γ émis sont, d'après leurs électrons secondaires Compton et photoélectriques de 1,25 et 0,56 MeV. On n'a pu mettre en évidence l'émission d'électrons positifs et le rapport $\beta+/\beta-$ est inférieur à 5 o/oo. On donne un schéma de niveau pour $^{76}_{34}$Se.

Dans l'étude de $^{99}_{42}$Mo en équilibre avec $^{99}_{43}$Tc on a mis en évidence des photons de 745, 780 et 850 KeV et indiqué un ordre de grandeur de leur intensité relative ; le spectre β émis par ^{99}Mo a une énergie maxima de 1 250 ± 0,015 KeV et est sûrement complexe. ^{99}Tc× revient à son état fondamental par émission d'un photon de 139 ± 1 KeV partiellement converti $\left(0{,}1 < \alpha < 1\ \frac{\alpha_K}{\alpha_L} \sim 10\right)$; on discute les différentes possibilités de schéma de niveaux de $^{99}_{43}$Tc.

Un désaccord nous est apparu entre notre valeur expérimentale et la valeur théorique du rapport des sections efficaces d'effet photoélectrique dans les couches K et L pour un γ de 140 KeV.

INTRODUCTION

L'étude des schémas de niveaux des noyaux d'atomes, bien qu'ayant donné lieu à un très grand nombre de travaux, est loin d'être achevée. C'est en 1933 que Ellis et Mott (1) formulèrent l'hypothèse suivante : un noyau ${}^{A}_{Z}N$ se désintégrant par émission β peut donner naissance à un noyau ${}_{Z+1}^{A}N$ dans un état fondamental ou dans différents états excités (N^+) d'énergie d'excitation E_1, E_2... Le spectre continu observé est la résultante des spectres continus partiels ayant pour énergie maximum la différence d'énergie entre le noyau initial et les noyaux excités formés, le retour à l'état fondamental se fait par l'émission de rayonnement γ. Depuis la découverte de la radioactivité artificielle, le nombre d'éléments radioactifs connus n'a cessé d'augmenter apportant des preuves nouvelles à cette hypothèse. Mais les cas pour lesquels les schémas de niveau peuvent être considérés comme déterminés de façon presque certaine ne forment qu'une minorité et la difficulté d'obtenir des résultats précis dans ce domaine retarde d'autant l'établissement des bases expérimentales d'une théorie générale de la constitution des noyaux d'atomes.

Deux méthodes principales ont été suivies jusqu'à présent : la première s'appuie sur le fait que lors du bombardement d'un noyau par des particules (α, protons, neutrons) ou des photons, on observe des résonances dans le phénomène de capture correspondant à la formation d'un noyau dans un état excité ; on a ainsi commencé à établir les schémas des tout premiers éléments de la classification périodique.

La seconde est l'étude des rayonnements émis par les corps radioactifs : spectre β et photons γ ; on cherche à déterminer leur nature, leur énergie et leur intensité et les relations entre les différents rayonnements. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée à l'aide d'un spectromètre magnétique à focalisation semi-circulaire construit à cette intention.

Dans ce travail nous montrerons tout d'abord comment on applique les données théoriques ou semi-théoriques à l'étude des résultats expérimentaux. Nous citerons les principaux types d'appareils en insistant plutôt sur leur condition d'emploi que sur le principe de leur construction. Nous décrirons en détail le spectromètre que nous avons réalisé et étudierons ses caractéristiques ; enfin nous appliquerons cette méthode à l'étude des rayonnements émis par ${}^{76}_{33}As$ d'une part, par ${}^{99}_{42}Mo$ d'autre part, suivi de ${}^{99}_{43}Tc^+$.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉTUDE DES SCHÉMAS DE NIVEAU

CHAPITRE PREMIER

LES DONNÉES THÉORIQUES ET LEUR UTILISATION

Considérons un noyau ${}^{A}_{Z}N$ qui se désintègre par radioactivité β^- :

$${}^{A}_{Z}N \xrightarrow{\beta-} {}^{A}_{Z+1}N$$

par radioactivité β^+ ou capture K :

$${}^{A}_{Z}N \xrightarrow[\mathrm{K}]{\beta+} {}^{A}_{Z-1}N$$

le niveau final est en général excité.

Le schéma de niveau du corps obtenu peut se représenter suivant la figure 1 où l'énergie est portée en ordonnée, le niveau le plus bas étant pris comme origine des énergies ; β_1, β_2, β_3 sont des spectres simples de rayons β qui ont respectivement comme énergie maximum E_4-E_3, E_4-E_2, E_4-E_1 ; γ_1, γ_2, γ_3, γ_4, γ_5, γ_6 étant les rayonnements émis lors du retour du noyau N' à son état fondamental. Chaque état excité est caractérisé par son énergie, son spin, sa parité.

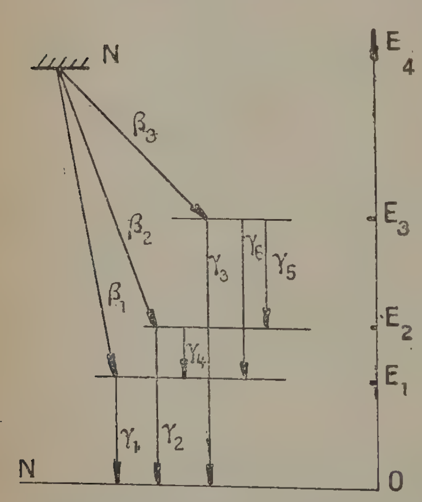


Fig. 1. — Schémas de niveau.

Lors de l'étude d'un schéma de niveau il faudra déterminer l'énergie maximum des spectres β, leur forme, leur intensité relative, l'énergie des γ, leur nature (ordre de multipolarité), leur intensité.

Désintégration β. — Très tôt dans l'étude de la radioactivité, on établit que certains corps émettaient des électrons ayant toutes les

énergies depuis une valeur voisine de o jusqu'à une limite maximum caractéristique de la désintégration. On représente habituellement ces spectres en donnant le nombre d'électrons émis avec une énergie comprise entre W et $W + dW$ en fonction de W. Une autre représentation, aussi très fréquente, est basée sur le fait qu'un électron placé dans un milieu d'induction uniforme B gauss, normale à sa vitesse, décrit une trajectoire circulaire de rayon ρ cm., $B\rho$ étant proportionnel à la quantité de mouvement de l'électron :

$$B\rho = \frac{mV}{e} \text{ (}^1\text{)}.$$

On donne alors le nombre d'électrons de quantité de mouvement $B\rho$ en fonction de $B\rho$.

a) *Rappel théorique de la radioactivité* β. — L'émission, lors de la désintégration β, d'électrons ayant un spectre continu d'énergie ne pouvait s'expliquer, si l'on ne voulait abandonner le principe de la conservation de l'énergie, qu'en admettant l'émission simultanée d'une autre particule, le neutrino, n'ayant pas de charge, sans doute pas de moment magnétique et une masse très faible ou nulle ; toutes les tentatives pour mettre en évidence directement l'existence du neutrino ont échoué.

La radioactivité β se schématiserait alors ainsi :

I) radioactivité β^+ : proton $\rightarrow$ neutron $+ e^+ +$ neutrino
II) radioactivité β^- : neutron $\rightarrow$ proton $+ e^- +$ antineutrino

C'est avec ces hypothèses comme base que Fermi établit sa théorie (2) dont le succès est encore maintenant le meilleur argument en faveur de l'existence du neutrino.

Certaines modifications ou compléments ont été par la suite apportés à la théorie de Fermi ; Konopinski (3) a fait une mise au point sur l'ensemble de la question ; reprenant les notations de cet auteur nous ne rappellerons ici que les points nécessaires à la suite de ce travail.

Si H est le terme perturbateur ajouté à l'hamiltonien du système initial qui représente les transformations I et II, la probabilité E par unité de temps pour l'émission d'un électron ayant une énergie comprise entre W et $W + dW$ est :

$$\text{(I)} \qquad PdW = \left(\frac{G^2}{2\pi^3}\right) |\overline{H}|^2 pW(W_0 - W)^2 dW.$$

G constante d'interaction entre les nucléons et le champ électron neutrino.

(1) On continue habituellement à écrire $H\rho$, H étant mesuré en gauss, alors qu'il a été spécifié dans les derniers congrès et en particulier à Oslo que H restait le symbole de l'unité de champ magnétique mesuré en œrstedts, différente de l'unité d'induction, le gauss de symbole B.

p quantité de mouvement de l'électron émis.

W_0 énergie maximum libérée dans la désintégration.

Tout au long de cet exposé, W représentera l'énergie totale des particules y compris leur énergie au repos, mesurée en prenant comme unité mc^2 (masse de l'électron au repos). Les quantités de mouvement sont mesurées en prenant mc comme unité ; dans un tel système l'énergie et la quantité de mouvement d'une particule sont liées par la relation :

$$p = (W^2 - 1)^{1/2}.$$

La vie moyenne τ de la désintégration est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \int_1^{W_0} P\,dW$$

où le temps est en unités $\frac{\hbar}{mc^2}$.

En se basant sur le critère d'invariance relativiste, Fermi a pu montrer que l'opérateur intervenant dans l'hamiltonien H se réduisait à cinq formes, toute combinaison linéaire de ces cinq formes remplissant aussi les conditions requises.

Par analogie avec le champ électromagnétique, Fermi choisit la forme vecteur polaire. Par la suite, Gamow et Teller (4) furent amenés à préférer l'opérateur pseudo-vectoriel. Nous verrons les règles de sélections différentes qu'entraîne chacun de ces choix.

Les expressions possibles pour H peuvent se mettre sous une forme comprenant un terme principal, les termes du second ordre étant alors en principe environ 1/100 de celui-ci ; en ne tenant compte que du premier terme que nous écrirons $\left|\int\right|^2$, la quantité $|\overline{H}|^2$ prend alors la forme :

$$|\overline{H}|^2 = F(Z, W)\left|\int\right|^2$$

où :

$$F(Z, W) = \frac{4(2pR)^{2s-2} e^{\pi\alpha ZW/p}\,|\Gamma(s + i\alpha ZW/p)|^2}{|\Gamma(2s + 1)|^2}\,\frac{1 + s}{2}.$$

$s = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$.

Z nombre atomique de l'élément formé que l'on prendra > 0 pour une émission β^-, négatif dans le cas contraire.

R rayon du noyau formé, $R = r_0 A^{1/3}$, $r_0 = 3{,}68 \cdot 10^{-3}$.

α constante de structure fine $= 1/137$.

Γ sont les fonctions hypergéométriques confluentes.

Avec cette valeur de $|\overline{H}|^2$:

$$P\,dW = \frac{G^2\left|\int\right|^2}{2\pi^3} F(Z, W)\,pW(W_0 - W)^2\,dW.$$

Dans le cas de Fermi, l'élément de matrice qui intervient dans l'intégrale est 1, et σ dans le cas de Gamow-Teller ; les différents opérateurs agissant sur les fonctions d'onde du noyau entraînent pour celui-ci un changement de ses propriétés (spin, parité).

Lorsque le terme principal existe, la transition est dite *permise*, s'il s'annule il faudra tenir compte dans l'élément de matrice du terme suivant ; la probabilité de transition est alors plus faible, la transition est dite *interdite* (interdiction du premier, deuxième, troisième, etc., ordre suivant le premier terme non nul de l'élément de matrice).

Nous réunissons dans un tableau les règles de sélection qui s'appliquent aux noyaux, suivant le degré d'interdiction des transitions dans le cas de Fermi et dans celui de Gamow-Teller.

	Fermi		Gamow-Teller	
	ΔJ	Changement de parité	ΔJ	Changement de parité
Permis . . .	0	non	0 ± 1 sauf $0 \rightarrow 0$	non
1 interdit . .	0 ± 1 sauf $0 \rightarrow 0$	oui	0 0 ± 1 sauf $0 \rightarrow 0$ $0 \pm 1 \pm 2$ sauf $0 \rightarrow 0$ $1 \leftrightarrow 0$ $1/2 \rightarrow 1/2$	oui oui oui
2 fois interdit .	$\pm 1 \pm 2$ sauf $1 \leftrightarrow 0$ ± 1	non non	± 2 $\pm 2 \pm 3$ sauf $0 \leftrightarrow 2$ $0 \rightarrow 0$	non non non

Dans le cas des transitions interdites la forme du terme $|\overline{H}|^2$ peut s'écrire en fonction du terme correspondant des transitions permises à l'aide d'un coefficient C :

$$(II) \qquad |\overline{H}|^2 = F(Z, W) \frac{\text{[illegible]}}{1 + s} C.$$

C a été calculé pour les différents degrés d'interdiction et les différents éléments de matrice qui peuvent intervenir, en particulier par Uhlenbeck et Konopinski (5) et par Marshak (6).

On peut remarquer que si l'on définit f par la formule (III) :

$$\text{(III)} \qquad f(Z, W_0) = \int_1^{W_0} dW\,pW(W_0 - W)^2 F(Z, W),$$

t étant la période de la désintégration β d'énergie maximum W_0 :

$$ft = K \left| \int \right|^2 C$$

où C est le terme correctif des transitions interdites déterminé par (II) ; s'il n'y avait dans chaque cas qu'un choix possible de l'élément de matrice et du terme C, le produit devrait être constant pour un degré d'interdiction donné ; pour le moins dans l'état actuel du problème le produit ft doit faire apparaître des discontinuités nettes lorsqu'on passe d'un degré d'interdiction au suivant. C'est à ce fait que peuvent se rattacher les droites de Sargent : si l'on porte le logarithme de λ (λ constante de désintégration) en fonction du logarithme de l'énergie maxima du spectre β émis pour différents corps radioactifs, les points se placent aux environs de familles de droites, sensiblement parallèles, dont chacune peut se rattacher à un certain changement de spin ou de parité.

Il faut noter que pour des électrons émis avec une faible énergie, l'influence perturbatrice des électrons périphériques se fait sentir ; c'est pour tenir compte de cet effet qu'un terme correctif a été introduit par Longmuir et Brown (7).

Si un noyau se désintègre suivant le schéma indiqué figure 1 en émettant plusieurs groupes de rayons β, la théorie précédente s'applique à chacune des désintégrations qui possèdent une vie moyenne donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \int_1^{W_{max}} P\,dW$$

où $P\,dW$ est la valeur de la probabilité généralisée au cas des transitions interdites.

b) *Etude expérimentale de la radioactivité β.* — Il y a encore 10 ans les désintégrations par émission β étaient connues surtout par leur période et l'énergie maxima des spectres, la forme de ceux-ci n'était déterminée de façon précise que dans un nombre de cas très restreint. On a pu dès ce moment classer les corps d'après la valeur du produit ft défini au paragraphe précédent, les résultats varient pour un même degré d'interdiction, croissant en même temps que le numéro atomique de l'élément qui se désintègre. D'après le tableau donné par Konopinski (3) nous pouvons résumer ainsi les ordres de grandeur de ce produit.

Transition / Z	Permise	1 fois interdite	2 fois interdite	> 2 fois
$0 < Z < 20$	10^3 à 10^4	10^5 à 10^6	10^7 à 10^8	$> 10^9$
$20 < Z < 65$	10^4 à 10^5	10^6 a 10^7	10^8 à 10^9	
$65 < Z$	10^5 à 10^6	10^7 à 10^8		

On remarque bien le facteur 100 prévu théoriquement lorsqu'on passe d'un degré d'interdiction au suivant pour des numéros atomiques de même grandeur.

La comparaison de l'expérience avec la théorie se fait en utilisant la remarque suivante de Kurie, Richardson et Paxton (8) : si l'on porte en fonction de W la quantité $(N/PWF)^{1/2}$ où N est le nombre d'électrons émis par intervalle d'énergie, on obtient d'après la formule (I) une droite que coupe l'axe des abscisses pour la valeur W_0 de W. On détermine alors W_0 avec précision par extrapolation d'une droite passant par plusieurs points qu'il est facile de mesurer alors que la limite maximum d'un spectre β ne peut être obtenue directement avec précision en raison du faible nombre de particules émises au voisinage de cette limite.

Un certain désaccord des résultats expérimentaux avec la théorie avait conduit Konopinski et Uhlenbeck à modifier la formule donnée par Fermi en faisant intervenir le terme $(W_0 - W)$ à la quatrième puissance ; on obtenait une droite en portant $(N/PWF)^{1/4}$ en fonction de W. Des mesures plus précises ont amené à écarter cette modification, la théorie de Fermi plus justifiée se trouvant aussi en meilleur accord avec les derniers résultats.

Dans le cas de transitions permises étudiées avec beaucoup de soin (^{35}S, ^{61}Cu, ^{64}Cu, etc.) un désaccord semblait subsister pour les basses énergies, l'expérience indiquant un excès d'électrons par rapport aux résultats théoriques ; mais en diminuant l'épaisseur des sources utilisées et celle de leur support, c'est-à-dire en réduisant les effets de réflexion sur le support et l'absorption des électrons dans la source elle-même, le désaccord se produisait pour des énergies de plus en plus basses. En tenant compte de l'effet d'écran signalé précédemment, en éliminant les charges possibles du support de source rendu conducteur, alors qu'on avait l'habitude d'utiliser des supports isolants, les derniers résultats obtenus semblent se rapprocher de plus en plus des valeurs théoriques (9), (10). Ceci montre l'importance des sources radioactives très minces pour l'étude des spectres β aux basses énergies.

Si l'on trace les droites de Kurie pour une transition classée comme interdite d'après les valeurs de *ft*, on observe que dans un grand

nombre de cas les points expérimentaux se placent exactement sur la droite, le spectre de ^{32}P deux fois interdit en est un des exemples les plus caractéristiques. Dans d'autres cas, l'écart est très net et ceci à partir de l'énergie maximum W_0 (RaE) ; plusieurs spectres étudiés récemment (11), (12), (13), etc. ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{92}Y s'interprètent très, bien si on leur applique les formules données dans le cas d'une interdiction du premier ordre et les interactions de Gamow Teller.

L'utilisation de la droite de Kurie pour déterminer l'énergie

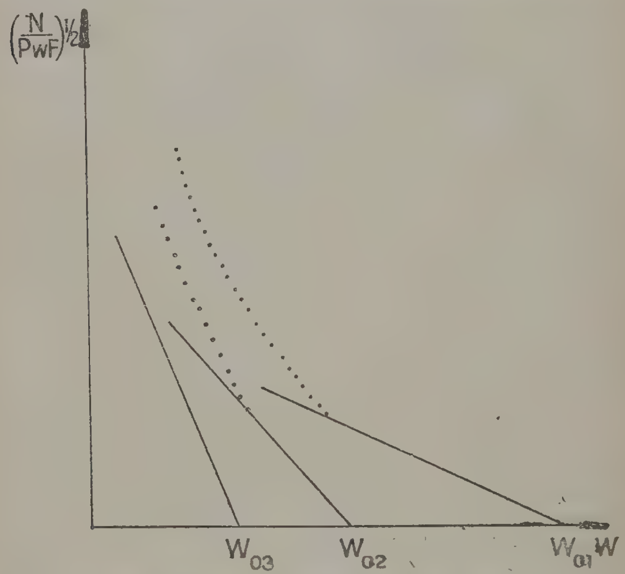


Fig. 2. — Décomposition d'un spectre complexe en spectres simples par la méthode de la droite de Kurie.

maxima d'un spectre n'est rigoureuse que pour une désintégration β répondant à une transition permise ; cependant étant donné qu'elle apparaît pour un grand nombre de spectres interdits et que l'on ne possède pas de moyens directs de décomposer un spectre complexe en spectres partiels, elle est très fréquemment utilisée dans ce cas.

Si N est le nombre expérimental d'électrons par unité d'énergie, suivant la méthode indiquée on porte $(N/PWF)^{1/2}$ en fonction de W ; supposons la courbe obtenue représentée figure 2, ceci permet de tracer une droite passant par les points d'énergie les plus élevés d'où l'on obtient la valeur précise de W_{01} énergie maxima du spectre de plus grande énergie ; on peut alors à partir de W_{01} recalculer le spectre simple qui aurait cette énergie maximum ; en le soustrayant

du spectre complexe obtenu expérimentalement on peut essayer de poursuivre par la même méthode la décomposition du spectre restant ; on obtient ainsi les valeurs W_{02}, W_{03} des énergies maxima des désintégrations partielles. La précision des résultats diminue quand le nombre de spectres soustraits augmente. D'après la surface des spectres composants on peut déduire leur intensité relative I_1, I_2, etc.

La valeur de t a utiliser dans le calcul de ft est donnée dans chaque cas par l'inverse de la constante de désintégration relative à la transition considérée. Appelons :

$$t_1 = \frac{1}{\lambda_1} \qquad t_2 = \frac{1}{\lambda_2}$$

d'où :

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2}$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{t_2}{t_1}$$

t étant la période de décroissance observée pour le corps radioactif

Rayonnements γ. — Reprenons le schéma de la figure 1 ; après la désintégration β de ${}^{A}_{Z}N$, le noyau résiduel peut être dans un état excité ; il passe à l'état fondamental ou à un état d'excitation intermédiaire par l'émission d'un ou plusieurs quanta qui peuvent suivre immédiatement l'émission β ou être différés ; dans le deuxième cas, le niveau excité de N' est métastable et présente une période propre de désintégration : N'^{+} et N' présentent le phénomène d'isomérie nucléaire. Le développement récent des techniques de coïncidences retardées a permis de mesurer des intervalles de temps de l'ordre de 10^{-9} seconde séparant une émission β d'une émission γ et l'on est amené à considérer que l'on pourrait avec un perfectionnement voulu des techniques mettre en évidence des périodes d'états métastables allant de plusieurs années à 10^{-13} seconde ; il n'y aurait plus alors de différence fondamentale entre l'émission γ instantanée et ce type d'isomérie nucléaire.

Une étude générale de l'isomérie nucléaire a été donnée par Berthelot dans sa Thèse (14) et par Segré et Helmholz (15). Ici aussi nous ne rappellerons que les propriétés des rayonnements γ nécessaires à la compréhension de ce travail.

a) *Données théoriques sur les rayonnements* γ. — Lorsque l'on veut étudier l'interaction électromagnétique entre un électron et un noyau, on utilise les potentiels vecteur et scalaire créés par ce noyau au voisinage de l'électron. On peut développer le champ en série d'harmoniques sphériques dans un système de référence dont le noyau est l'origine. Si l'on se place à un point de vue strictement classique, chaque terme de ce développement correspond à un multipôle électrique ou magnétique. Du point de vue quantique les termes

successifs de la série représentent des photons caractérisés par leur moment angulaire. Par analogie avec les expressions classiques on dira qu'un photon de moment orbital l correspond à un rayonnement 2^l polaire électrique ou 2^{l+1} polaire magnétique. Si J et J′ sont les moments totaux des noyaux initial et final J, J′ et l sont liés par les inégalités suivantes :

$$|J - J'| \leqslant l \leqslant J + J'.$$

Parmi toutes les valeurs possibles, la plus petite $|J - J'|$ que nous appellerons L est aussi la plus probable, l'intensité des raies γ décroissant en progression géométrique quand l'ordre de multiplicité croît en progression arithmétique.

Nous résumons dans le tableau III les relations entre les propriétés des quanta et celles des niveaux entre lesquels ils sont émis (16).

Tableau III

Changement de parité	L_{pair}	L_{impair}
Pair	2^L électrique 2^{L+1} magnétique	2^{L+1} électrique 2^L magnétique
Impair	2^{L+1} électrique 2^L magnétique	2^L électrique 2^{L+1} magnétique

Deux phénomènes permettent d'atteindre ces ordres de polarité : la conversion interne et l'isomérie nucléaire.

On dit qu'il y a conversion interne lorsque l'énergie $h\nu$ entre deux niveaux d'un noyau au lieu d'être émise sous forme d'un photon est transférée directement à un électron périphérique (K, L, M) qui est alors arraché de l'atome et emporte une énergie $h\nu - E_K$, $h\nu - E_L$, etc., si E_K, E_L sont les énergies de liaison des électrons sur les couches K, L, etc. Le réarrangement des couches périphériques se fait avec émission de rayons X (raies K...) et d'électrons Auger. Si N_γ et N_e sont respectivement le nombre de photons et d'électrons de conversion, on définit le *coefficient de conversion interne* $\alpha = \frac{N_e}{N_\gamma}$; ce rapport est quelquefois appelé rapport d'embranchement. Auparavant on définissait α par le rapport $\frac{N_e}{N_e + N_\gamma}$ nombre d'électrons de conversion émis par transition, assimilant la conversion interne à un processus d'effet photoélectrique interne.

$\frac{N_K}{N_\gamma}$, $\frac{N_L}{N_\gamma}$, etc., sont les coefficients de conversion relatifs aux différentes couches.

Les coefficients de conversion ont été calculés dans le cas non relativiste ($Z < 40$, $h\nu \ll mc^2$) par Hebb et Uhlenbeck (17) pour la couche K et des ordres de polarité électrique peu élevés ; Dancoff et Morrison (16) ont étendu les calculs à des ordres de polarité plus grands, ils ont aussi indiqué une formule simplifiée pour le cas relativiste et $Z < 30$. Hebb et Nelson (18) ont donné des formules non relativistes pour la couche L et ont publié des tableaux numériques permettant le calcul des coefficients de conversion pour les couches K et L ainsi que des courbes montrant le rapport $\frac{N_K}{N_L}$ en fonction de $\frac{Z^2}{h\nu}$.

Le tableau a été rendu plus directement utilisable par les courbes données par Berthelot (14). Drell (19) a calculé le coefficient de conversion interne magnétique pour la couche K montrant que son importance par rapport au coefficient électrique, surtout pour des photons de faible énergie, est plus grande que ce que l'on croyait ; pour la couche L l'effet magnétique intervient très peu devant l'effet électrique.

Tout dernièrement (20) les calculs numériques relativistes des coefficients de conversion interne électrique et magnétique ont été faits pour :

$$10 \leqslant Z \leqslant 96$$
$$0{,}15 < h\nu < 2 \text{ MeV}$$
$$1 \leqslant l \leqslant 5$$

pour les couches K et les trois sous-couches L. Les résultats dans certains cas (Z et l élevés) sont en désaccord dans le rapport de 3 à 1 et même davantage avec les résultats des calculs non relativistes.

Tralli et Lowen (21) ont calculé par une méthode approchée le rapport $\frac{N_K}{N_L}$ pour les ordres de multipolarité magnétique et ont tracé les courbes donnant ce rapport en fonction de $\frac{Z^2}{h\nu}$ pour des valeurs de l de 1 à 5. Mais étant donné l'écart signalé par Rose et collaborateurs entre les valeurs numériques calculées exactement et celles déterminées par une méthode approchée, les auteurs ne peuvent indiquer la précision de leurs résultats.

Von Weizsäcker (22) a le premier attribué la métastabilité d'un état excité lors de l'isomérie nucléaire à une différence de moment angulaire élevée entre ce niveau et le niveau fondamental entraînant une interdiction plus ou moins forte de la transition. On peut alors établir un rapport entre la période de la transition isomérique et l'ordre de polarité du rayonnement. De nombreuses théories ont été

faites, la plus satisfaisante semble être celle basée sur le modèle de la goutte liquide. Berthelot a donné une classification empirique des cas d'isomérie où il porte le logarithme de la période en fonction de l'énergie : les points se groupent aux environs de familles de droite qui correspondraient à des changements de spin ou de parité.

A défaut de modèle nucléaire précis une formule générale permet de calculer approximativement la constante radioactive de la transition :

$$\log_{10} \lambda_\gamma = 20{,}3 - 2 \log_{10} (1 . 3 \ldots (2\Lambda - 1)) \\ - (2\Lambda + 1)(1{,}3 - \log_{10} E) - 2\Lambda(0{,}84 - \frac{1}{8} \log_{10} A).$$

E énergie du γ en MeV, A masse du noyau, λ est en s^{-1}, Λ est l'ordre de multipolarité dans le cas d'un multipôle électrique, $\Lambda = l + 1$ pour un multipôle magnétique, λ_γ est la probabilité d'émission du photon, c'est-à-dire que dans le cas d'une conversion interne λ_γ est défini par $\lambda = \lambda_\gamma + \lambda_e$, où λ est la probabilité totale d'émission, λ_e est la probabilité d'émission d'un électron.

b) *Etude expérimentale des rayons γ et des électrons de conversion.* — Les électrons de conversion interne peuvent être mis en évidence directement : ils donnent des raies d'énergie bien déterminée ($h\nu - E_K$, $h\nu - E_L$) se détachant sur le fond continu du spectre β : ils permettent de mesurer avec précision l'énergie du photon correspondant. De plus, comme Hebb et Nelson l'ont signalé, le décompte des électrons des raies K et L est relativement facile, on peut alors obtenir l'ordre de polarité de la transition d'après le rapport $\frac{N_K}{N_L}$. Les électrons de conversion ont en général des énergies faibles ce qui rend nécessaire aussi ici l'emploi de sources et de supports très minces et rendus conducteurs : une source épaisse entraînant un ralentissement des électrons dans la source elle-même, on aurait une mauvaise séparation des raies d'énergie $h\nu - E_K$, $h\nu - E_L$, et à plus forte raison $h\nu - E_M$.

Les photons ne peuvent se mettre en évidence que par les électrons secondaires projetés lors de leur absorption dans la matière : trois effets entrent en jeu, la matérialisation, l'effet Compton, l'effet photoélectrique ; un rappel des différentes formules utilisables et de leur valeur relative a été donné par Kahan (23). Dans tous les cas, l'étude des γ demande des sources plus intenses que pour les spectres β mais qui peuvent être bien plus épaisses.

Le phénomène de matérialisation a lieu pour des photons d'énergie $h\nu > 2mc^2$; les électrons positifs et négatifs emportent chacun sensiblement la même énergie $\frac{h\nu - 2mc^2}{2}$. Cet effet est faible pour des γ de moins de 2 à 3 MeV, il permet pourtant de déterminer avec préci-

sion l'énergie du quantum si l'on peut mesurer l'énergie des électrons de signe contraire émis simultanément.

L'effet Compton est prépondérant pour des γ de 0,2 à quelques MeV, les électrons secondaires présentent toutes les énergies entre 0 et une énergie maximum :

$$E_c = \frac{2\alpha h\nu}{1 + 2\alpha} \qquad \text{où :} \qquad \alpha = \frac{h\nu}{mc^2}.$$

Réciproquement l'énergie des photons est donnée en fonction de l'énergie maxima E_c des électrons Compton par :

$$h\nu = \frac{E_c}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{2mc^2}{E_c}}\right).$$

Le procédé habituellement utilisé (24), (25) consiste à enfermer la source dans une capsule dont les parois absorbent tous les électrons émis par le corps radioactif ; les photons arrachent des électrons secondaires dont on détermine l'énergie maxima ; on peut obtenir un étalonnage de l'intensité relative des raies γ d'énergies différentes d'après l'intensité des spectres d'électrons Compton qu'elles donnent dans une capsule déterminée, par comparaison avec des éléments radioactifs possédant au moins deux raies γ d'énergie et d'intensité bien connues.

L'effet photoélectrique, surtout important aux basses énergies (au-dessous de 0,2 MeV), permet une détermination très précise de l'énergie des γ. Si un photon $h\nu$ tombe sur un radiateur de très faible épaisseur, il extrait des groupes d'électrons monocinétiques d'énergies données par $h\nu - E_K$, $h\nu - E_L$ ... E_K, E_L, etc., sont les énergies de liaison des électrons K, L, etc., pour le radiateur. Le nombre d'électrons photoélectriques extraits décroît quand on passe de la couche K à la couche L, M, etc., σ_K et σ_L étant les nombres de photoélectrons provenant des couches K et L le rapport $\frac{\sigma_L}{\sigma_K}$ a été évalué à 1/4 ou 1/5 dans le cas relativiste où $h\nu \gg mc^2$ (26) et est de l'ordre de 13 o/o pour des énergies de 100 keV et un diffuseur de plomb.

En fait les raies obtenues ont une certaine largeur car les électrons sont ralentis dans l'épaisseur du diffuseur et d'autant plus qu'ils sont plus mous.

L'effet photoélectrique augmentant très rapidement avec le nombre atomique du diffuseur (il est sensiblement proportionnel à Z^5) il est préférable de prendre des diffuseurs tels que U, Pb, Au, mais leur épaisseur doit être très faible. Lorsqu'il y a plusieurs raies γ et que l'on ne peut affirmer qu'une raie provient de l'effet photoélectrique d'un γ d'énergie $h\nu_1$ dans la couche K ou d'un γ d'énergie $h\nu_2$ dans la couche L, l'emploi de plusieurs diffuseurs permet de lever le doute.

Pour un dispositif géométrique donné et un diffuseur suffisamment

mince, le nombre d'électrons émis est sensiblement proportionnel au coefficient d'absorption photoélectrique correspondant à l'énergie du photon. Ceci permet une comparaison de l'intensité des raies γ d'après l'intensité des raies photoélectriques.

CHAPITRE II

LES PRINCIPAUX TYPES D'APPAREILS

Les méthodes d'étude des rayonnements β et γ sont extrêmement nombreuses ; nous citerons seulement ici les techniques qui permettent de déterminer la forme des spectres β : chambre Wilson et spectromètres magnétiques ; et nous nous attacherons surtout à montrer leurs avantages respectifs et leur domaine d'utilisation.

1. Chambre Wilson. — Le principe de la chambre à détente est bien connu et point n'est besoin de le rappeler. Les trajectoires de brouil-

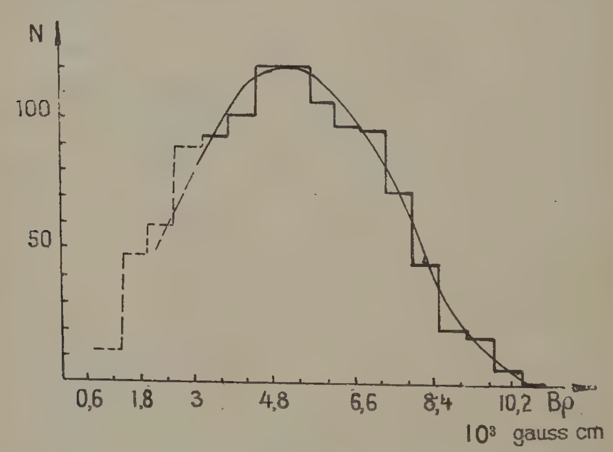


Fig. 3. — Etude d'un spectre à la chambre Wilson.

lard se font le plus souvent dans l'air, quelquefois dans l'hydrogène, l'hélium ou l'argon, à une pression qui va de la pression atmosphérique à quelques centimètres de Hg pour des électrons de très faible énergie ; on effectue les mesures en présence d'un champ magnétique (quelques centaines d'œrstedts habituellement). En comptant le nombre de trajectoires qui ont un rayon de courbure compris entre ρ et $\rho + \Delta\rho$ on construit la courbe donnant la forme du spectre du corps

étudié. Mais l'imprécision de la mesure de ρ qui entraîne des valeurs de $\Delta\rho$ élevées rend difficile l'étude exacte de cette forme surtout pour des spectres complexes. La figure 3 (spectre de $^{19}_{12}$Mg de période 11,6 secondes obtenu par White et collaborateurs (27)) est un exemple des résultats obtenus.

Pour avoir un spectre avec une précision suffisante, il faut un très grand nombre de trajectoires, une mesure soignée des rayons de courbure, ce qui exige un long travail de dépouillement qui reste toujours subjectif, d'autre part les électrons se trouvent ralentis dans l'atmosphère gazeuse de la chambre ; on observe une déformation du spectre, le nombre d'électrons de faible énergie étant augmenté.

Cependant la chambre Wilson présente des avantages pour l'étude des corps à très courte période ou que l'on ne peut obtenir qu'avec une faible activité spécifique : elle permet à chaque détente de tenir compte de toutes les trajectoires visibles, quelle que soit leur énergie, pour l'établissement de la forme du spectre β ; d'autre part, avec une source placée à l'intérieur de la chambre, l'angle solide utilisable est grand.

2. Techniques spectrométriques. — Depuis le premier spectromètre construit par Danysz en 1912 (28) cette technique a beaucoup évolué surtout au cours des 10 dernières années, au spectromètre à focalisation semi-circulaire venant s'ajouter d'autres types caractérisés par la

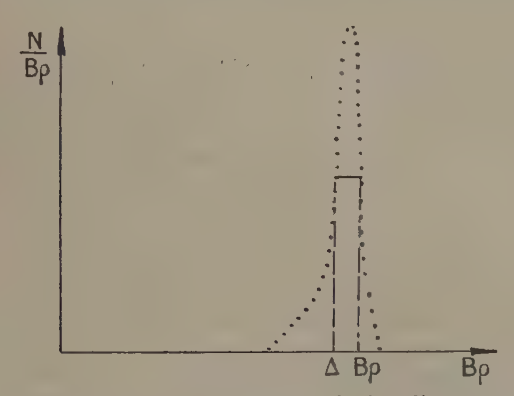


Fig. 4. — Définition du pouvoir de résolution d'un spectromètre.

forme du champ magnétique utilisé. Nous ne citerons que les appareils les plus caractéristiques ; tous sont constitués par une boîte étanche où règne un vide poussé (10^{-3} à 10^{-5} mm. de Hg) placé dans le champ magnétique focalisateur, la source se trouve à une extrémité, à l'autre est le système de détection des électrons ; un ou plusieurs

diaphragmes situés sur le faisceau limitent son ouverture et évitent une trop grande diffusion des particules sur les parois de la chambre. On peut caractériser ces appareils par deux grandeurs principales : 1° leur luminosité déterminée par l'angle solide Ω dans lequel sont émis les électrons détectés, Ω est mesuré en stéradians, ou plus communément en o/o de l'angle solide total 4π dans lequel sont émises les particules ; 2° le pouvoir de résolution $\frac{\Delta B\rho}{B\rho}$: largeur à mi-hauteur donnée par l'appareil à une raie d'électrons monocinétiques (cf. fig. 4). Un rappel du calcul de la luminosité et du pouvoir de résolution d'un certain nombre de spectromètres a été donné récemment par Hubert (29).

1° Spectromètres a focalisation semi-circulaire. — La source est placée dans un champ magnétique uniforme normal aux trajectoires utilisables ; les électrons, de quantité de mouvement mv décrivent des demi-cercles (cf. fig. 5) de rayon de courbure ρ défini par $\frac{mv}{e} = B\rho$ (B induction due au champ magnétique). Si s est la largeur de la source, θ l'angle maximum permis par le diaphragme, l'image aura pour largeur :

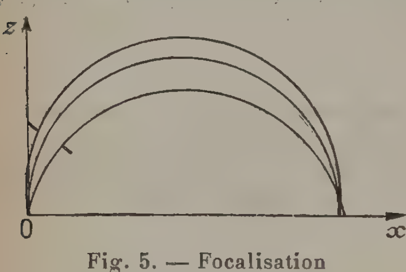


Fig. 5. — Focalisation semi-circulaire.

$$i = s + 2\rho(1 - \cos\theta).$$

En fait les trajectoires sont très légèrement hélicoïdales, la source, les diaphragmes et le système récepteur ayant une certaine longueur.

Le pouvoir de résolution est d'autant meilleur que la source est plus fine.

2° Spectromètre a champ constant. — Dans ce dispositif, le plus anciennement utilisé, le champ est fourni habituellement par un aimant permanent. Les électrons, ayant décrit un demi-cercle, viennent impressionner une plaque photographique sur laquelle on observe un fond continu plus ou moins intense correspondant au spectre β et des raies plus marquées dues aux électrons de conversion ; avec une source très fine, on peut obtenir les énergies des raies avec une précision de l'ordre de 2 o/oo (30) ; mais il faut en général des poses assez longues.

Les spectromètres à plaque photographique sont donc particulièrement adaptés à l'étude des raies de conversion lorsque l'on possède des sources très intenses ayant une période suffisamment longue.

Cependant la détermination de l'intensité relative des différentes raies est assez délicate, « l'activité photographique » étant en particulier fonction de leur énergie.

La mise au point des plaques à électrons peut permettre d'envisager l'utilisation de ce dispositif pour des sources au contraire très faibles.

3° Spectromètre a champ variable. — Les trajectoires des électrons détectés ont un rayon de courbure sensiblement constant compris entre $\rho - \delta\rho$ et $\rho + \delta\rho$, $\delta\rho$ dépendant de la fente du dispositif de mesure, en général compteur simple ou compteurs en coïncidence.

Le champ magnétique est fourni par un électroaimant, un étalonnage préalable permet de connaître sa valeur en fonction du courant I dans les bobines, avec un bon électroaimant H est fonction linéaire de I. Dans ce spectromètre, comme dans les suivants où la fente des compteurs est fixe, le nombre d'électrons détectés est proportionnel à leur quantité de mouvement. Si N est le nombre expérimental de ces électrons, on obtient la forme exacte d'un spectre β en portant $\frac{N}{B\rho}$ en fonction de $B\rho$. Ce type d'appareil donne le même pouvoir de résolution quelle que soit l'énergie des électrons considérés ; il peut être très bon, 1 à 2 o/o et même quelques pour mille (31), mais ceci entraîne un angle Ω faible, 1/1 000 à 10^{-6}. On peut focaliser avec de faibles intensités ($I < 15$ A) des électrons ayant des énergies de plusieurs MeV.

4° Spectromètre a focalisation semi-circulaire et champ inhomogène. — Pour augmenter l'angle solide tout en maintenant un bon pouvoir de résolution Langer et Cook (32) ont construit un électroaimant de forme annulaire où les faces des pièces polaires au lieu d'être planes présentent des rainures de largeur et de profondeur telles que ces auteurs obtiennent une très bonne focalisation $\left(\frac{\Delta B\rho}{B\rho} = 5 \text{ o/oo}\right)$ pour des électrons émis sous des angles relativement grands : $\Omega = 10^{-3}$.

Dans tous ces appareils, par inversion du champ magnétique, on peut focaliser séparément soit les électrons négatifs, soit les électrons positifs.

5° Spectromètre a focalisation axiale. — Il est bien connu en optique électronique qu'un champ magnétique à symétrie axiale joue vis-à-vis d'une source d'électrons le même rôle qu'une lentille vis-à-vis d'une source lumineuse donnant d'un objet situé sur l'axe une image située sur l'axe ; la position de l'image est fonction de la vitesse des électrons et de l'angle que fait avec l'axe leur direction d'émission (fig. 6). Ces appareils ont l'avantage de permettre l'utilisation de

sources circulaires de plus grandes dimensions que les précédents ; pour un même pouvoir de résolution ils ont un angle solide plus grand ; enfin, les compteurs étant situés loin de la source, les photons

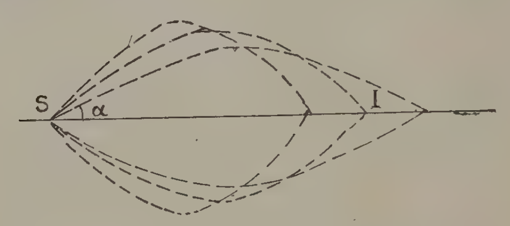


Fig. 6. — Focalisation axiale.

énergiques que celle-ci peut émettre sont absorbés totalement par des écrans épais de plomb.

Un système spécial de diaphragmes en hélice est nécessaire pour séparer les électrons positifs des électrons négatifs.

a) *Spectromètre solénoïdal.* — Le champ magnétique uniforme à symétrie axiale est donné par une bobine à l'intérieur de laquelle se trouve la chambre de l'appareil (33) ; les trajectoires des électrons sont des hélices circulaires de rayon $\rho = (p/Be) \sin \alpha$ où p est la quantité de mouvement de l'électron, et de pas $L = \frac{2\pi p}{B\rho} \cos \alpha$.

On est alors amené à construire de grandes bobines (1 m. dans l'exemple cité) dans lesquelles passe un courant de plusieurs centaines d'ampères (600 A pour focaliser des électrons de 4,4 MeV) l'angle solide étant de 1 o/o pour un pouvoir de résolution de 6 o/o.

b) *Spectromètre à lentille magnétique.* — Un grand nombre de spectromètres à lentille magnétique sont actuellement en fonctionnement ; nous n'en citerons que deux parmi les premiers construits, les autres pouvant se rattacher à l'un de ces types : le spectromètre à lentille mince construit par Deutsch, Elliot, Evans (24), et le spectromètre à lentille épaisse de Siegbahn (25). Tous deux ont un champ magnétique variable le long de l'axe ; pour le premier ce champ est fourni par une lentille de petite dimension devant celle de la chambre (bobine de 16 cm. d'épaisseur pour une distance source-compteur de 1 et même 2 m.) ; il est calculable exactement en tous points ; par contre cela n'est plus vrai pour les trajectoires des particules si elles s'écartent sensiblement de l'axe de symétrie de l'appareil. Dans le deuxième cas, la bobine a sensiblement la même longueur que la chambre et comporte un blindage de fer ; ni le champ, ni les trajectoires ne sont alors calculables.

Ces appareils sont particulièrement avantageux pour l'étude des produits à faible activité spécifique car avec un pouvoir de résolution en général suffisant pour le tracé d'un spectre β $\left(\frac{\Delta B_\rho}{B_\rho}\right.$ de 5 à 6 o/o$\left.\right)$ ils ont un grand angle solide utilisable (2 à 8 o/o) et permettent l'emploi de sources circulaires de diamètre de l'ordre de 1 cm.

c) *Spectromètre à double focalisation.* — Ce type d'appareil (34) ajoute à la focalisation dans un plan du spectromètre à déviation semi-circulaire celle autour d'un axe du spectromètre à lentille magnétique par l'emploi d'un champ magnétique qui possède un axe de symétrie et un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe. L'angle de focalisation est dans ce cas de $\pi\sqrt{2} = 254^\circ$. Avec un petit aimant de 60 kg. on a pu obtenir un pouvoir de résolution de 7 o/oo pour un angle solide d'environ 1 o/oo. Avec un aimant de 2 tonnes on peut avoir un angle solide de 1 o/o.

Nous résumons dans le tableau les caractéristiques des quelques spectromètres cités.

Spectromètre	$\frac{\Delta B\rho}{B\rho}$	Ω o/o	Source
Focalisation semi-circulaire :			
Arnoult	1 o/oo	10^{-6}	0,04 mm. × 4 mm.
N. Marty	1,5 o/o	7.10^{-4}	2 mm. × 8 mm.
Champ inhomogène	0,5 o/o	10^{-3}	4 mm. × 25 mm.
Spectromètre à lentille magn. :			
Solénoïdal.	5,7 o/o	1 o/o	Cercle de 2 mm. ∅
A lentille de Deutsch	6 o/o	8.10^{-3}	$d = 2,5$ mm.
A lentille de Siegbahn	3 o/o		$d = 4$ mm.
Spectromètre à double focalisation .	7 o/oo	$1,4.10^{-3}$	Fil 0,2 mm. ∅

Le spectromètre à focalisation semi-circulaire, un peu abandonné ces dernières années, est à nouveau fréquemment utilisé maintenant que l'on obtient avec les piles des produits à grosse activité spécifique car, plus précis et plus sûr que les appareils à focalisation axiale, il est bien plus simple de principe et de construction que les spectromètres à double focalisation.

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

CHAPITRE III

LE SPECTROMÈTRE

Notre but a été de construire un spectromètre simple, robuste, qui permettrait aussi bien l'étude des spectres β que des rayons γ, avec un bon pouvoir de résolution $\left(\frac{\Delta B_\rho}{B_\rho} \text{ de 1 à 3 o/o}\right)$ et l'angle solide le plus grand possible, pour des énergies de particules allant de quelques kilovolts à l'énergie maximum des spectres β de la radioactivité artificielle. Un très bon électroaimant étant à notre disposition nous avons monté un spectromètre à focalisation semi-circulaire et pour limiter l'effet des photons, important avec ce type d'appareil, nous avons choisi comme système de détection deux compteurs en coïncidence.

1) Chambre du spectromètre. — L'appareil est représenté sur la photographie figure 7 et un schéma de ses parties essentielles est

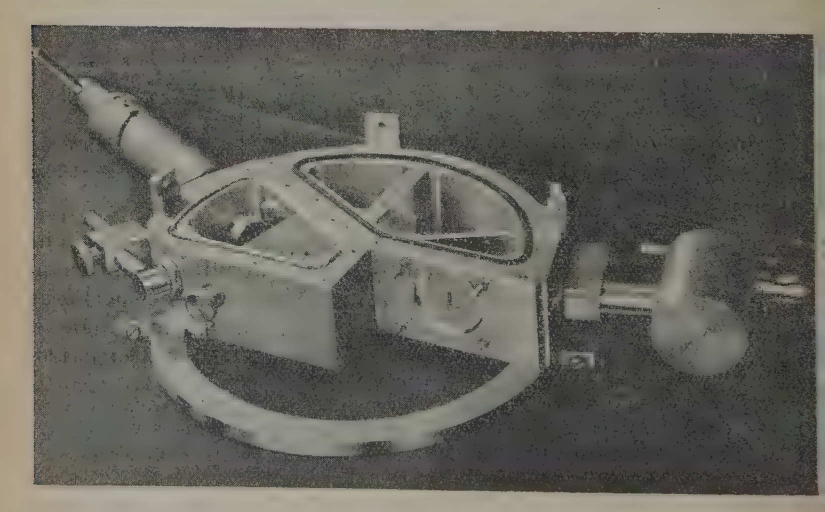


Fig. 7. — Photographie du spectromètre.

donné figure 8. La chambre proprement dite est creusée dans un bloc laminé de duralumin, matériau de numéro atomique peu élevé qui donne moins d'électrons diffusés ; elle est fermée par un couvercle de duralumin, l'épaisseur des parois et du couvercle est de 7 mm.

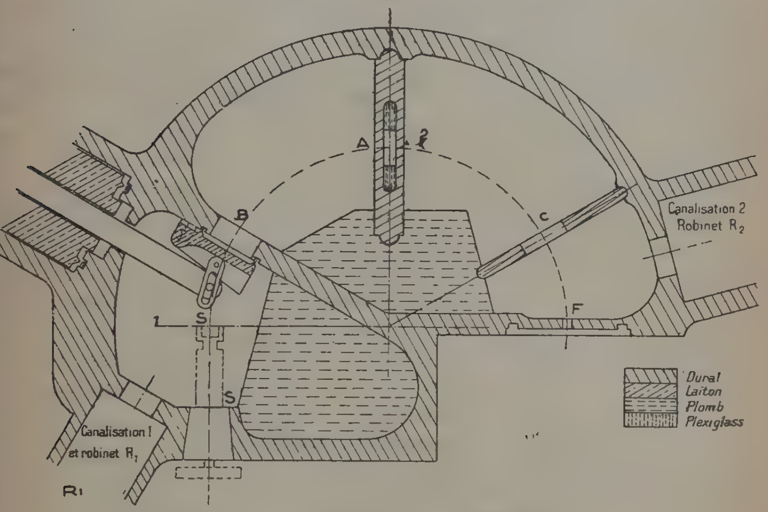


Fig. 8. — Schéma du spectromètre.

Toutes les parties adjacentes (canalisations de pompage, etc.) sont en laiton, l'étanchéité des fixations est assurée par des joints de caoutchouc, toriques pour le couvercle, circulaires ailleurs. Les dimensions principales sont : longueur 24 cm., largeur 15 cm., hauteur 6 cm.

2) DIAPHRAGME. — L'appareil comporte trois diaphragmes, seul le diaphragme médian A servant à délimiter le faisceau de rayons β : trois plaquettes de plexiglass portant des ouvertures rectangulaires de 1 × 1 cm., 1,2 × 1 cm., 1,5 × 1 cm. peuvent être utilisées suivant le pouvoir de résolution que l'on désire obtenir.

Les diaphragmes B et C, circulaires, de 1 cm. de diamètre ont pour but d'éliminer les électrons diffusés sur les parois de la chambre. De plus une porte mue de l'extérieur et venant fermer hermétiquement l'ouverture B permet de séparer la chambre en deux parties ayant chacune son couvercle ; le sas, identique à celui qui est en service sur le cyclotron du Collège de France, se compose d'une porte reliée par une biellette à une tige que l'on peut manœuvrer de l'extérieur par l'intermédiaire d'une membrane flexible résisto. Lorsqu'on avance la tige, son extrémité, forçant sur le plan incliné de la porte,

applique celle-ci sur un joint de caoutchouc placé dans une gorge pratiquée à cet effet dans la paroi B. On peut alors ramener la pression atmosphérique dans la chambre 1 sans modifier la pression très basse qui règne dans la chambre 2. Ceci est très important lorsque (comme nous le verrons par la suite) on utilise pour détecter les rayons β des compteurs munis de fenêtres fermées par des feuilles très minces qui ne peuvent supporter de grandes différences de pression. De plus lorsque la source est en place en S, il y a un très faible volume à vider avant l'ouverture du sas ; ceci se fait par la canalisation et le robinet R_1 reliés directement à l'installation de pompage.

La chambre 2 du spectromètre est vidée par l'intermédiaire de la canalisation et du robinet R_2 tous deux de gros diamètre.

Support de source. — Le support de source est porté par un cône rodé s'adaptant en S. Nous en avons utilisé deux types, l'un pour l'étude du spectre β, l'autre pour l'étude des photons par leurs électrons secondaires, Compton et photoélectriques.

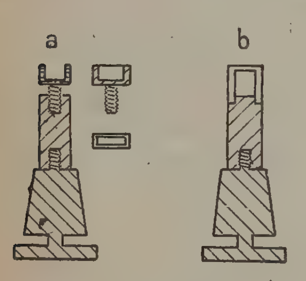


Fig. 9. — Porte-source : *a*) pour l'étude des β ; *b*) pour l'étude des γ.

Dans le premier cas, on vissait sur la tige de laiton portée par le cône rodé des porte-sources ayant les formes indiquées figure 9 et présentant deux pointes ou un cadre ; d'abord en plexiglass, nous les avons fait réaliser en duralumin après que nous ayons mis en évidence le phénomène signalé précédemment de la charge des supports isolants d'une source émettrice de rayons β. Sur les pointes ou le cadre du porte-source nous déposions les feuilles minces de mica, aluminium (1/2 μ) ou de formvar, aluminé ou non, portant la préparation radioactive sur une surface rectangulaire de 2 × 8 mm.

Dans le deuxième cas nous utilisions la méthode indiquée par Deutsch (24) : on vissait sur le cône rodé une tige de laiton à l'extrémité de laquelle s'adaptaient des capsules ayant différentes épaisseurs de parois (0,5, 1, 1,5 mm.) suivant l'énergie maxima du spectre d'électrons émis par le corps radioactif et qu'il s'agit d'absorber complètement. Sur cette capsule on collait le diffuseur (feuille mince d'or, de plomb ou d'uranium).

En F, symétrique de la source par rapport au plan médian se trouve la fenêtre de sortie, rectangle de 2 × 8 mm.

La source, la fenêtre F et le diaphragme central délimitent le faisceau de particules utilisées dans le spectromètre. Le rayon moyen des trajectoires est de 6 cm.

Pour diminuer l'effet des photons, on interpose entre la source et les compteurs une grosse masse de plomb recouverte d'une feuille d[...]

bakélite pour limiter la diffusion. L'épaisseur totale du plomb était de 8,5 cm.

L'étanchéité de la chambre était parfaite et nous avons eu l'occasion de la laisser plusieurs mois sous vide sans que la pression finale soit mesurable au manomètre.

Fixation du spectromètre. — Au spectromètre sont fixées des demi-bagues de serrage qui viennent s'appuyer sur les pièces polaires de l'électroaimant ; deux demi-bagues vissées aux précédentes assurent la position de l'appareil ; avec un tel dispositif le parallélisme de la chambre et des pièces polaires est toujours assuré. Le seul changement qui pourrait se produire lors d'un démontage serait une petite rotation du spectromètre autour des pièces polaires, ce qui ne perturbe en rien les mesures.

CHAPITRE IV

LES COMPTEURS

Description. — La détection des particules est assurée par deux compteurs Geiger Müller en coïncidence ; ceux-ci sont creusés dans un bloc de laiton que l'on fixe au spectromètre, on obtient l'étanchéité par un joint de caoutchouc.

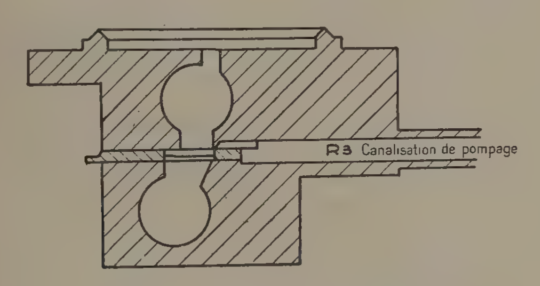


Fig. 10 — Bloc de compteurs.

Les compteurs ont 2,4 cm. de diamètre et 5,0 cm. de longueur ; ils sont munis de fenêtres, placées de façon à encadrer le faisceau de particules (fig. 10), une feuille d'aluminium de 0,5 μ d'épaisseur fixée sur une plaquette de laiton, les sépare électriquement. Le vide se fait simultanément dans les deux compteurs par la canalisation et le robinet R_3. La fenêtre avant du premier compteur est munie d'une feuille très mince, étanche, qui sépare la chambre du spectromètre où règne une pression de 10^{-5} mm. de mercure, du bloc de compteur où

la pression du mélange gazeux est de quelques centimètres. De nombreux essais ont été faits, feuilles d'acétate de cellulose, de Zaponlak en solution dans l'acétate d'amyle. Nous avons obtenu les résultats les plus satisfaisants avec du formvar E (formol de polyvinyl de densité environ 1,1), en solution dans la pyridine ; les concentrations variaient de 0,3 à 0,8 g. dans 20 cm³ de solvant suivant l'épaisseur des feuilles à obtenir ; environ 0,5 cm³ de la solution étaient déposés et étendus sur une plaque de verre dressée, on la laissait évaporer doucement à l'abri de l'humidité, puis on détachait la feuille : pour la coller sur le bloc de compteurs, on utilise du zaponlack dilué dans l'acétate d'amyle.

Pour éviter la charge des fenêtres et obtenir un champ plus homogène dans ces compteurs de petites dimensions, on emploie des feuilles de formvar aluminées directement sur plaque de verre avant de les détacher (feuilles semi-transparentes) ; elles sont légèrement plus fragiles et plus difficiles à manipuler que les feuilles de formvar non aluminées de même densité superficielle.

La densité des feuilles minces (aluminées ou non) était de 0,1 à 0,3 ou 0,4 mg./cm² suivant les mesures à effectuer. De telles feuilles ne peuvent supporter des différences de pression supérieures à 10 ou 15 cm. de mercure pour celles de 0,1 à 0,2 mg./cm², de 50 cm. de mercure pour des feuilles de 0,3 à 0,4 mg./cm² et seule l'existence d'un sas qui isole la partie de la chambre où se trouve la source, permet le changement de celle-ci sans que l'on ait à ramener la pression atmosphérique à l'intérieur des compteurs.

Nous avons essayé le remplissage habituel (argon 90 o/o, alcool 10 o/o) mais l'alcool diffusait à travers la feuille de formvar. Nous lui avons substitué un mélange d'argon (75 à 80 o/o) et d'éthylène (25 à 20 o/o) sous une pression totale d'environ 7 cm. de Hg. Les compteurs ainsi obtenus ont plus de 200 v. de palier dont 100 v. avec une pente inférieure à 3 o/o, ils fonctionnent aux environs de 1 100 à 1 300 v., ils ont pu être utilisés plusieurs semaines sans changement de leurs caractéristiques.

Ces blocs de compteurs étant assez délicats, nous en avons fait construire deux identiques, il y en avait ainsi toujours un de réserve ; on vérifiait l'étanchéité du bloc et de la feuille mince à l'aide d'une boîte d'essai remplaçant le spectromètre et munie d'une canalisation de pompage.

En l'absence de toute source dans l'appareil, le mouvement propre de chacun des compteurs est de 11 à 12 coups par minute, le mouvement propre en coïncidence de 1 à 2 coups par minute.

Etude de l'absorption et de la diffusion dans les fenêtres des compteurs. — Nous avons repris la méthode utilisée par Arnoult dans l'étude de ce problème (31). Ayant introduit une source dans la

spectromètre (source de ThB + C + C′ + C″) nous comptions le nombre de particules pénétrant dans le premier compteur et dans les

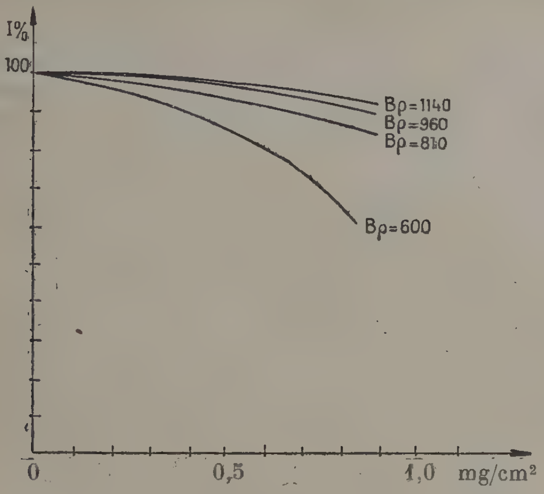


Fig. 11. — Courbe absorption-diffusion dans les fenêtres minces des compteurs.

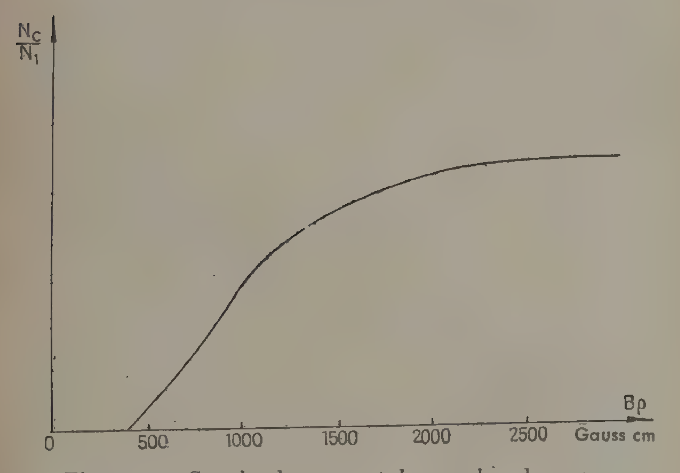


Fig. 12. — Courbe du rapport du nombre de coups en coïncidence au nombre de coups dans 1 en fonction de Bρ.

deux compteurs (nombre de coups en coïncidence) pour différentes énergies des particules ; contrairement à Arnoult nous avons préféré ne pas nous placer sur une raie, car on a alors une très grande varia-

tion d'intensité pour une très faible différence de valeur du champ et il est très difficile d'être sûr que l'on se place au point d'intensité maximum. Les valeurs utilisées ont été 600, 810, 960, 1 140 gauss/cm. avec des fenêtres de compteur de 0,1, 0,2, 0,6, 0,9 mg./cm² d'épaisseur. La variation du nombre de coups dans le premier compteur en fonction de l'épaisseur des fenêtres interposées nous donnait l'absorption des électrons dans les feuilles minces pour les différentes valeurs d'énergie. La variation du rapport du nombre de coups en coïncidence N_C au nombre de coups dans le premier compteur N_1 nous donnait l'absorption des électrons dans la feuille de 1/2 μ d'aluminium séparant les deux compteurs et leur diffusion dans la fenêtre d'entrée du premier compteur. En effet dans le faisceau canalisé qui arrive sur la fenêtre les électrons font un angle inférieur à 7° avec la normale, ils sortent de la fenêtre avec un angle plus grand, tous les électrons efficaces pour le compteur 1 ne pénétrant plus alors dans le compteur 2. Les résultats obtenus avec des feuilles de zaponlak sont représentés sur les courbes des figures 11 et 12, ils sont en très bon accord avec ceux obtenus par Arnoult avec des feuilles d'acétate de cellulose de même densité superficielle ; nous les avons utilisés sans juger nécessaire de refaire les mesures pour des feuilles minces de formvar.

Dans le cas de mesures de longue durée où des compteurs très stables sont nécessaires, nous utilisions des fenêtres de formvar de 0,3 à 0,35 mg./cm², les mesures étant ensuite corrigées d'après la courbe obtenue en mesurant le début d'un spectre avec deux blocs de compteur, munis l'un d'une fenêtre de 0,1 mg./cm², l'autre de 0,35 mg./cm².

De même dans le cas où les rayonnements γ de la source donnaient un mouvement propre élevé dans chacun des compteurs, nous avons fait les mesures en coïncidence (par ex. dans l'étude de ^{76}As nous avions 480 coups/minute de mouvement propre dans un compteur et 48 en coïncidence). La courbe figure 12 obtenue avec des sources et des blocs de compteurs différents nous permettait de comparer les mesures en coïncidence avec celles faites avec le compteur 1.

Avec des compteurs à fenêtre de 0,35 mg./cm² le « cut off » où énergie minimum des électrons détectés est d'environ 14 keV, de 5 à 8 keV avec des fenêtres de 0,1 mg./cm². Dans ce cas on peut estimer que les mesures sont entachées d'une erreur inférieure à 10 o/o à partir de 22 keV.

Efficacité des compteurs. — Les compteurs utilisés étant de petit diamètre et remplis à une pression relativement faible, il nous a semblé utile de voir si leur efficacité n'était pas fonction de l'énergie des électrons incidents ; pour cela nous avons suivi la méthode indiquée par Graf (35). D'après la disposition géométrique des compteurs,

tous les électrons pénétrant dans le compteur 2 ont traversé 1, N_C, N_1, N_2 étant respectivement le nombre de coups en coïncidence, dans 1 et dans 2. On a : $N_C = N_2 e$ où e est l'efficacité des compteurs.

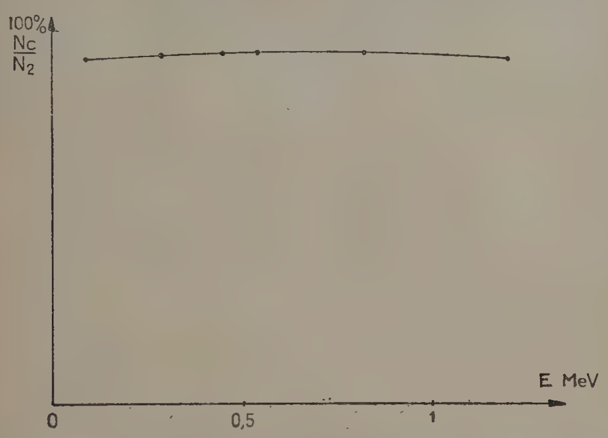


Fig. 13. — Courbe donnant l'efficacité des compteurs N_c/N_2.

La courbe figure 13 faite avec des électrons d'énergie variant de 0,085 à 1,2 MeV montre que l'efficacité, constante dans ce domaine, est d'environ 92 o/o.

Système de pompage. — Le vide poussé nécessaire à la bonne utilisation du spectromètre (10^{-5} mm. de mercure) était obtenu à l'aide d'une pompe à palettes à double étage fonctionnant en pompe

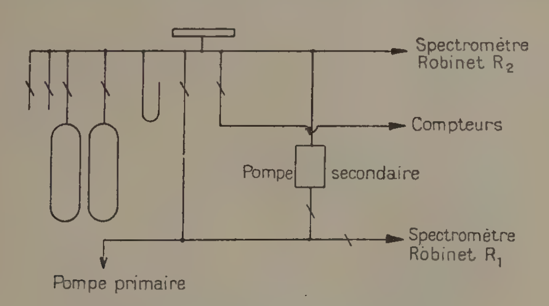


Fig. 14. — Installation de pompage.

primaire suivie d'une pompe à diffusion d'huile, on vérifiait la pression à l'aide d'une jauge magnétique type Philips. La figure 14 donne un schéma de l'installation avec son dispositif pour le remplissage en place des compteurs et l'essai du deuxième bloc de compteurs.

Appareillage électrique. — Il se composait d'une haute tension stabilisée à double sortie, d'un amplificateur à coïncidences à temps de résolution grand (1 à 2.10^{-6} sec.), le nombre de coïncidences fortuites étant tout à fait négligeable devant le nombre de coïncidences vraies, et d'une échelle de 100. Les compteurs étaient munis d'un préamplificateur. Tout ce matériel nous a été fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique.

CHAPITRE V

LE CHAMP MAGNÉTIQUE

Le champ magnétique est produit par un électroaimant alimenté par des accus ; l'intensité du courant, dans le domaine utilisé (0,25 à 10 A) est stable à plus de 3 o/oo près. Les pièces polaires de 20 cm. de diamètre peuvent être écartées au maximum de 6,2 cm. Cet électroaimant construit pour être utilisé avec des courants allant jusqu'à 75 A et donner des champs de 12 000 gauss possède des bobines refroidies par un courant d'eau.

Pour étalonner l'induction magnétique en fonction de l'intensité du courant dans les bobines et étudier son homogénéité dans l'espace parcouru par les trajectoires des électrons nous avons suivi une méthode indiquée par Surugue (30) dans un cas analogue.

Principe de la méthode. — Soit une mutuelle inductance de coefficient M d'induction mutuelle dont le primaire est placé dans un circuit où l'on peut faire passer une intensité I que l'on mesurera ensuite avec grande précision ; lorsque l'on interrompt le courant dans le primaire, on induit dans le secondaire un flux $\Phi = MI$.

Le secondaire est lui-même placé dans un circuit comprenant une bobine dont le plan des spires est normal aux lignes de force du champ à mesurer ; lorsque l'on fait tourner la bobine à 180° on crée un flux $\Phi' = 2sH$, H valeur moyenne du champ magnétique, s surface de la bobine.

On règle le courant I pour que les flux Φ et Φ' soient égaux et de sens contraire, ce que l'on vérifiera à l'aide d'une méthode de zéro en plaçant un fluxmètre dans le circuit 2 ; on a alors :

$$MI = 2sH \qquad \text{d'où :} \qquad H.$$

On mesure I par une méthode potentiométrique (le schéma de montage est donné fig. 15) en comparant les tensions aux bornes d'une résistance étalon ρ_1 à la tension E aux bornes d'un elément Weston

R_{1W} étant la valeur donnée à la boîte de résistance lors de la mesure de E et R_{1p} celle de cette boîte pour la mesure de I :

$$H = \frac{MI}{2s} = \frac{MER_{1p}}{2s\rho_1 R_{1W}}.$$

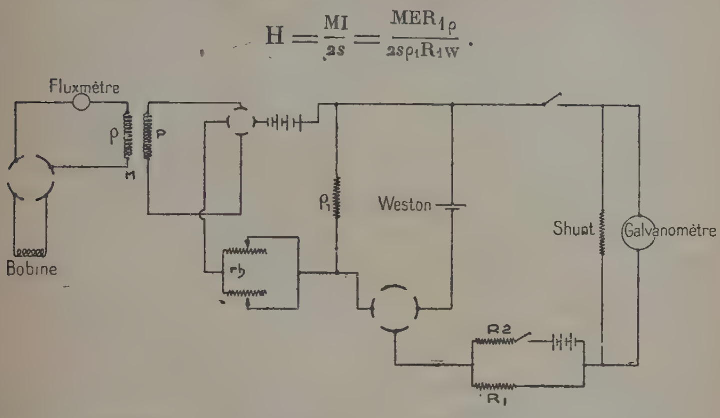


Fig. 15. — Schéma du montage pour la mesure du champ magnétique.

Dans certains cas on inversait le courant dans le circuit primaire au moment où l'on faisait tourner la bobine de 180°.

Bobines. — Nous avons fait construire deux bobines constituées par des cylindres de plexiglass, la première avait 13 mm. de diamètre et 75 tours de fil de Cu émaillé, la deuxième 17 mm. de diamètre et 100 tours de fil.

Les surfaces ne pouvant être calculées qu'assez grossièrement, nous avons pris les valeurs obtenues par comparaison avec une bobine étalon qui nous a été aimablement prêtee par le Laboratoire de l'Electroaimant de Bellevue, de surface 35,47 cm².

Les bobines étaient montées à l'intérieur d'une cavité ménagée dans une tige de plexiglass qui portait une rainure dans laquelle se glissaient, soigneusement torsadés, les fils sortant de la bobine; ils étaient soudés à deux cosses situées sur la tige en dehors du champ magnétique. Cette tige était terminée par un bouton molleté en laiton muni d'un onglet, conducteur d'un côté, isolant de l'autre, qui permet, lors de son contact avec une butée conductrice, d'établir ou d'interrompre le circuit primaire de la mutuelle inductance. La tige était montée dans un bâti permettant de la déplacer dans trois plans perpendiculaires de façon à balayer l'entrefer de l'électroaimant.

Discussion des mesures. — La mutuelle inductance M (prêtée par le Laboratoire Curie) est de $50{,}28 \cdot 10^{-3}$ H :

$$\rho_1 = 2{,}00155\ \Omega \text{ à } 15^\circ$$
$$E = 1{,}0181 \text{ v. à } 21^\circ5.$$

Les boîtes pour le montage potentiométrique étaient deux boîtes A. O. I. P. de 41.110 Ω. La précision de ces valeurs numériques rend négligeables les erreurs dues aux éléments du montage devant celles, plus importantes, qui se produisaient lors de la rotation de 180° de la bobine. La précision relative de deux mesures obtenues pour une même position de la bobine dans l'entrefer peut s'évaluer à environ 3 o/oo. On commettait une erreur plus grande dans la comparaison de deux bobines, de l'ordre de 8 o/oo.

Les résultats obtenus pour les surfaces des bobines, par comparaison avec la surface de la bobine étalon sont :

$$S_1 = 101,1 \text{ cm}^2 \pm 0,3$$
$$S_2 = 236,2 \text{ cm}^2 \pm 0,6.$$

Ces valeurs sont les moyennes des différents résultats obtenus.

Résultats. — Nous avons vérifié l'homogénéité du champ magnétique aux erreurs de mesure près (3 o/oo) dans une région comprenant largement celle parcourue par le faisceau d'électrons du spectromètre.

Le champ était proportionnel à l'intensité du courant dans les bobines de l'électroaimant pour une variation de cette intensité de 0,6 à 25 A. La connaissance très précise d'un point de la droite donnant H en fonction de I permet d'en déterminer la position.

Pour cette mesure absolue nous avons utilisé la raie de conversion F de la désintégration ThB → ThC d'énergie donnée par Bρ 1 386 gauss/cm. (valeur choisie d'après les références données par Arnoult (30)).

Les raies A (ThC → ThC″) 534 gauss/cm., B (ThC → ThC″) 632 gauss/cm., nous ont servi à préciser la région de non-proportionnalité de H en fonction de I.

Nous avons répété cet étalonnage après chaque démontage du spectromètre. Les sources de ThB étaient préparées en recueillant le dépôt actif du thoron sur une feuille d'or placée sous tension.

CHAPITRE VI

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES CARACTÉRISTIQUES DU SPECTROMÈTRE

Etude théorique. — Dans un spectromètre à focalisation semi-circulaire où les trajectoires des électrons sont exactement calculables, la connaissance des éléments principaux, source, fenêtre de sortie,

liaphragme permet en particulier de déterminer l'angle solide utilisé t le pouvoir de résolution de l'appareil.

De nombreux auteurs ont étudié les conditions de focalisation de e type de spectromètre, Wooster (36), Li (37) au point de vue strictenent théorique, Lawson et Tyler (38), Arnoult (31) pour la construcion de leur appareil, et tout dernièrement Owen (39) et Fowler (40). awson et Tyler en particulier, puis Owen, établirent que les neilleures conditions étaient obtenues lorsque la source et la fenêtre le sortie avaient les mêmes dimensions. Nous servant de ces résultats t en tenant compte des dimensions permises pour la chambre d'après elles de l'électroaimant qui était à notre disposition, nous nous ommes fixé comme source et fenêtre de sortie un rectangle de $\times$ 8 mm. et comme rayon de courbure moyen $\rho = 6$ cm. ; nous vons cherché à déterminer par une méthode approchée et numérique a position et les dimensions du diaphragme les plus favorables.

Équations des trajectoires. — Considérons un faisceau d'électrons nonocinétiques de vitesse $v = \omega\rho$ (ω vitesse angulaire), ρ est le rayon les trajectoires circulaires décrites par un électron émis dans un plan ormal à la direction du champ magnétique.

Prenons x, y, z comme coordonnées d'une particule émise par un oint de la source de coordonnées x_0, y_0, z_0 (fig. 16). Nous pouvons tablir les équations du mouvement :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \omega \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\omega \frac{dx}{dt}$$

$$y = y'_0 t + y_0.$$

Fig. 16. — Les coordonnées pour le calcul de la focalisation du spectromètre.

L'équation des trajectoires dans le plan xz est en fonction des coordonnées x'_0, y'_0, z'_0 des vitesses initiales :

$$[z'_0 - \omega(x - x_0)]^2 + [x'_0 + \omega(z - z_0)]^2 = x'^2_0 + z'^2_0.$$

Posons $\cos\theta = \frac{z'_0}{v}$ où θ est l'angle d'émission des particules dans le plan xz :

(1) $$(x - x_0)^2 + z^2 + 2\rho(z \sin\theta - (x - x_0)\cos\theta) = 0.$$

Le diaphragme a surtout comme rôle de limiter l'angle θ, un des côtés limitant les valeurs > 0 de θ et l'autre les valeurs < 0 ; la

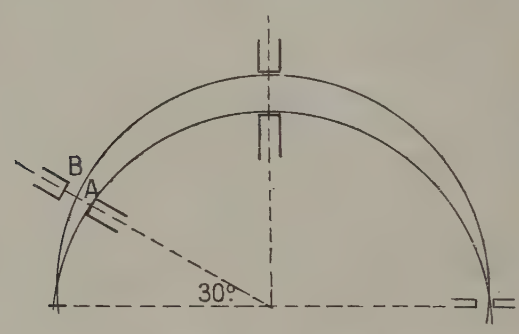


Fig. 17. — Rôle du diaphragme et de la fenêtre de sortie du spectromètre.

fenêtre de sortie limite les rayons de courbure des trajectoires qu'on détectera (fig. 17)

Nous étant fixé une valeur de ρ (les calculs ont été faits pour $\rho = 5{,}9$, 6 et 6,1 cm.) nous avons déterminé l'angle maximum θ permis d'après les coordonnées du diaphragme : pour cela on remplace dans (1) xyz par les coordonnées du point du diaphragme qui limite le plus le faisceau ; par approximation, valable pour $\theta < 10°$, on prendra $\sin\theta = \theta$, $\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$. θ est alors donné par :

$$\theta = \frac{-\rho z + \sqrt{\rho^2 z^2 - \rho(x - x_0)[(x - x_0)^2 + z^2 - 2\rho(x - x_0)]}}{\rho(x - x_0)}.$$

On obtient ainsi deux courbes (valeurs de $\theta > 0$ et < 0) donnant les angles θ limites en fonction de ρ (fig. 18).

De même, ρ étant donné par :

$$2\rho = \frac{(x - x_0)^2 + z^2}{(x - x_0)\cos\theta - z\sin\theta}$$

on calcule, pour différentes valeurs de θ, les rayons limites permis par la fenêtre de sortie ; on obtient deux courbes ; la surface délimitée par ces quatre courbes indique le domaine dans lequel les particules émises sont détectées au compteur.

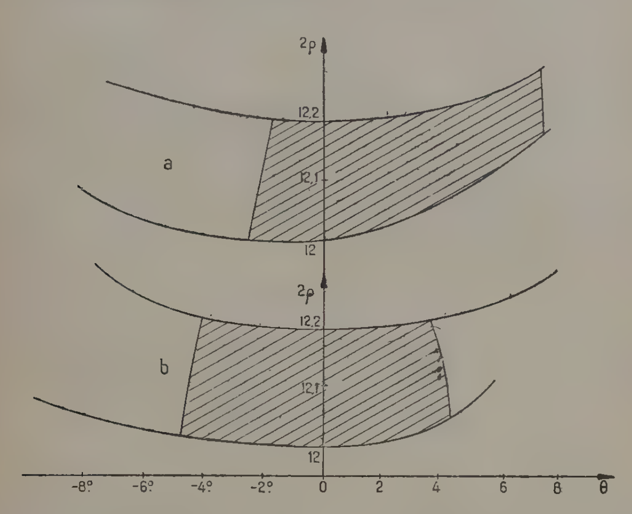


Fig. 18. — Focalisation du spectromètre : courbes $\rho = f(\theta)$, $\theta = f(\rho)$: *a*) diaphragme à 30° ; *b*) diaphragme à 90°.

Dans tous ces calculs on a tenu compte de l'épaisseur du diaphragme et de la fenêtre de sortie. Négligeant le pas de l'hélice, on a considéré les trajectoires comme situées dans le plan normal au champ.

Choix du diaphragme. — Plusieurs cas ont été considérés :

1° Points de la source d'abscisse $x_0 = 0$; $x_0 = -0,1$ mm. ; $x_0 = 0,1$ mm.

2° Diaphragme dont la direction fait un angle de 30° et de 90° avec l'axe des x.

3° Diaphragmes d'épaisseur 4 mm. et 1 cm. dans le plan médian.

4° Diaphragmes d'ouverture 1, 1,2, 1,5 cm. dans le plan médian.

Les figures 18*a* et *b* montrent un exemple des résultats obtenus dans le cas où $x_0 = -0,1$ mm., fenêtre de 4 mm. d'épaisseur, de cm. d'ouverture : *a*) le diaphragme est à 30° ; *b*) diaphragme à 90°.

Nous voyons tout de suite que les conditions les plus favorables sont remplies dans le cas où le diaphragme est médian ; les courbes sont alors beaucoup plus symétriques, la contribution des électrons émis sous le même angle $\theta > 0$ ou < 0 étant sensiblement la même, l'importance des valeurs de ρ très différentes de $\bar{\rho}$ sont plus faibles.

Nous avons aussi pu voir ainsi que les angles utilisables sont plus grands pour une bonne répartition des valeurs de ρ dans le cas d'un diaphragme de 4 mm. d'épaisseur.

Nous avons donc arrêté notre choix sur un diaphragme médian de 4 mm. d'épaisseur et pouvant avoir comme ouverture 1, 1,2, 1,5 cm.

Angle solide utilisable. — Appelons Ω l'angle solide utilisable dans le spectromètre pour des électrons émis par un point de la source. C'est le rapport de la surface découpée par le faisceau d'angle au sommet $\theta + \theta'$ (θ angle limite > 0, θ' angle limite < 0) sur la sphère de rayon $R = \pi\rho$ (longueur des trajectoires) au carré de ce rayon : une des dimensions de cette surface est $h = 0{,}8$ cm. hauteur de la fenêtre de sortie, l'autre est $\pi\rho$ (sin θ + sin θ').

$$(2) \qquad \Omega = \frac{\pi\rho(\sin\theta + \sin\theta')h}{\pi^2\rho^2} = \frac{(\sin\theta + \sin\theta')h}{\pi\rho}.$$

Nous pouvons à l'aide de l'équation (2) calculer Ω en fonction de ρ pour plusieurs points de la source ($x_0 = 0$, $x_0 = 0{,}1$ mm., $x_0 = -0{,}1$ mm.) ; puis traçant pour chaque valeur de ρ la courbe

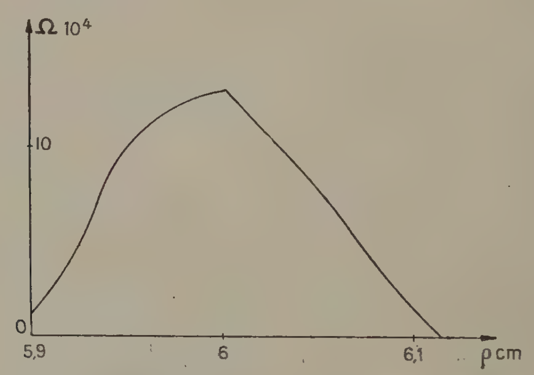


Fig. 19. — Angle solide moyen du spectromètre : courbe $\Omega = f(\rho)$.

donnant Ω en fonction de x_0, nous déduisons de la surface de ces courbes la valeur $\overline{\Omega}$ pour l'ensemble de la source en fonction de ρ ; une des courbes ainsi obtenues est représentée figure 19 (diaphragme 1,5 cm. d'ouverture).

Le tableau suivant donne les valeurs calculées approximativement de l'angle solide moyen utilisable du spectromètre pour les différents diaphragmes.

Ouverture	Ω
1	$5{,}6 . 10^{-4}$
1,2	$7{,}5 . 10^{-4}$
1,5	$8{,}4 . 10^{-4}$

Pouvoir de résolution. — Si nous avons un faisceau d'électrons monocinétiques, la valeur $(B\rho)_0$ relative à ce faisceau est constante. Le fait que dans le spectromètre on utilise des trajectoires de rayon de courbure variant légèrement autour de la valeur moyenne $\bar{\rho}$ explique qu'une raie d'électrons soit détectée pour des valeurs différentes de l'induction B.

Possédant la courbe de $\bar{\Omega}$ en fonction de ρ nous pouvons en déduire le pouvoir de résolution de l'appareil, l'angle $\bar{\Omega}$ relatif à la valeur ρ correspondra à la valeur de B définie par $B = \frac{(B\rho)_0}{\rho}$. On a ainsi $\bar{\Omega}$ en fonction de B ; multiplions les abscisses par la constante $\bar{\rho}$ on passe de la courbe $\bar{\Omega} = f(\rho)$ à $\bar{\Omega} = f(B\bar{\rho})$ en multipliant les abscisses par $(B\rho)_0 \frac{\bar{\rho}}{\rho}$. Pour cette courbe la largeur de raie varie de façon linéaire avec $(B\rho)_0$ et le pouvoir de résolution d'un spectromètre, défini par la largeur à mi-hauteur d'une raie lorsque l'on porte le nombre d'électrons détectés par unité de quantité de mouvement $(N/B\rho)$, c'est-à-dire une quantité proportionnelle à $\bar{\Omega}/(B\rho)_0$ est bien indépendante de la quantité de mouvement du faisceau d'électrons monocinétiques considéré et est fonction seulement de $\frac{\bar{\rho}}{\rho}$.

On détermine alors facilement la largeur à mi-hauteur des raies d'après la courbe $\frac{\bar{\Omega}}{(B\rho)_0} = f\left(\frac{\bar{\rho}}{\rho}\right)$.

Les valeurs obtenues pour les trois diaphragmes sont réunies dans le tableau suivant.

Ouverture	Pouvoir de résolution
1	$1{,}7 . 10^{-2}$
1,2	$1{,}9 . 10^{-2}$
1,5	$2{,}1 . 10^{-2}$

Etude expérimentale des caractéristiques du spectromètre. — *Pouvoir de résolution.* — Pour étudier expérimentalement le pouvoir de résolution de notre appareil nous avons utilisé la raie de conversion F de 1 386 gauss/cm. de la désintégration ThB → ThC et nous avons tracé les courbes donnant le nombre d'électrons détectés

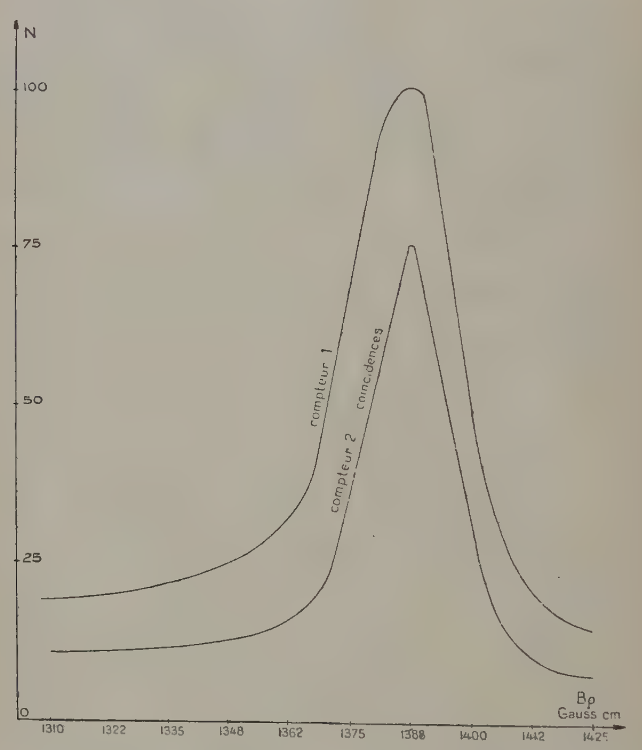


Fig. 20. — Pouvoir de résolution du spectromètre compteurs 1, 2, coïncidences diaphragme 1 cm.

par gauss/cm. N/Bρ en fonction de Bρ, pour différentes ouvertures du diaphragme, pour chacun des compteurs et pour les compteurs en coïncidences, ceci pour les deux blocs de compteurs. La figure 20 représente l'un des groupes de courbes obtenues dans le cas d'un diaphragme de 1 cm. d'ouverture : *a*) pour le compteur 1 ; *b*) pour le compteur 2 et les deux compteurs en coïncidence.

Les résultats identiques pour les deux blocs de compteurs sont groupés dans le tableau suivant.

Compteurs \ Diaphragmes	1 cm.	1,2 cm.	1,5 cm.
1	1,7 0/0	1,9 0/0	2,1 0/0
2	1,5 0/0	1,7 0/0	2 0/0
Coïncidences	1,5 0/0	1,7 0/0	2 0/0

Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées théoriquement.

Forme d'une raie. — La raie de conversion du ThC de 1 386 gauss/cm., se détachant sur le fond continu d'électrons dû au spectre β des désintégrations ThB → ThC, ThC → ThC', il est difficile de pouvoir en déduire la forme exacte d'une raie et en particulier de déterminer l'importance de la « queue » qui apparaît toujours vers les basses énergies en spectrométrie à focalisation semi-circulaire. Nous avons

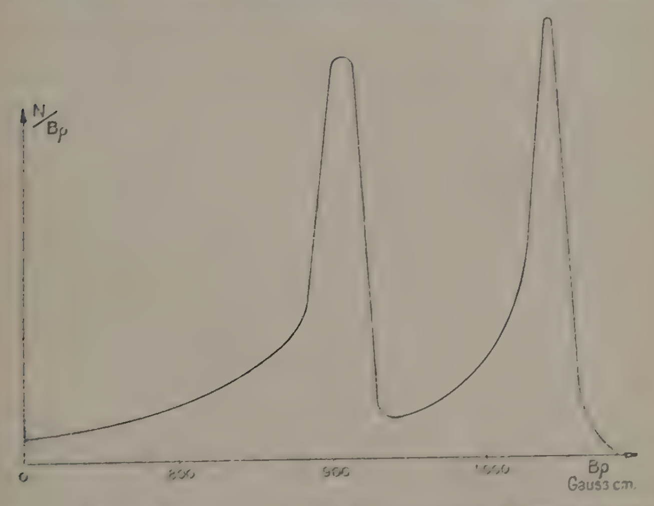


Fig. 21. — Forme d'une raie : raies de conversion interne du ^{107}Ag.

eu l'occasion, au cours d'un travail non terminé, d'étudier les raies de conversion de ^{107}Ag de période 44 sec. correspondant à un photon d'énergie 0,093 MeV suivant la désintégration du ^{107}Cd de période 6,7 h, par capture K et électrons > 0. Le photon est fortement converti (99 0/0) et le rapport du nombre d'électrons convertis dans les couches K et L est voisin de 1. Les électrons de conversion ayant une énergie faible, il est extrêmement important d'avoir une source

très mince. La figure 21 représente les raies ainsi obtenues. La raie proprement dite de 1 040 gauss/cm. tout à fait symétrique est représentable par une courbe de Gauss ; la queue vers les basses énergies, exponentielle décroissante, qui atteint 20 o/o à une distance de 4 o/o du maximum, tombe à 5 o/o à une distance de 13 o/o du maximum. L'épaisseur de la source intervient à coup sûr dans l'importance de cette queue, celle-ci était plus forte pour la raie de 910 gauss/cm. où les électrons moins énergiques sont aussi plus facilement ralentis.

Nous avons utilisé par la suite cette forme de raie pour l'étude de spectres en présence de raies de conversion.

Diffusion des électrons dans la chambre du spectromètre. — Nous avons pu vérifier la faible diffusion des électrons dans le spectromètre lors d'une série de mesures effectuées avec une source très intense de RaE (5 millicuries environ) où le nombre de coups au maximum du spectre était supérieur à 50 000 c./min. Le nombre de coups dû à la source en l'absence de champ courbant les trajectoires était de 3,6 c./min. en coïncidence, il tombait à 0,6 c./min. en présence d'un champ de 28 gauss tendant à courber les électrons en sens inverse. De même avec le compteur 1 seul le nombre de coups, de 23 c./min. champ coupé, tombait à 10 avec un champ inverse de 28 gauss et à 3 avec un champ de 56 gauss.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE $^{76}_{33}$As

Historique. — La formation d'arsenic radioactif par l'irradiation d'arsenic au moyen de neutrons lents a été signalée pour la première fois par Amaldi et ses collaborateurs (67) ; la réaction est la suivante :

$$^{75}_{33}\text{As}\ (n, \gamma)\ ^{76}_{33}\text{As}.$$

D'autres réactions permettent d'obtenir ^{76}As, en particulier :

$$^{75}\text{As}\ (d, p)\ ^{76}\text{As}$$
$$^{76}_{32}\text{Ge}\ (p, n)\ ^{76}\text{As}.$$

Sa période a été précisée par la suite par Weil (41) qui donne la valeur 26,75 h et par Mandeville (42) qui trouve 26,9 ± 0,3 h. De

nombreux auteurs ont, avec des méthodes différentes, étudié les rayonnements β et γ émis par ^{76}As, le dernier travail sur ce sujet et le plus complet est celui de Siegbahn (43) où figure, en particulier, un résumé des résultats obtenus par les auteurs précédents. Nous rappellerons ici les plus importants ainsi que les études faites par la suite.

Harteck, Knauer et Schaeffer (44, 45) firent une étude très détaillée de ^{76}As à la chambre Wilson ; ils signalèrent l'existence d'un spectre d'électrons négatifs complexe décomposable en trois spectres simples d'énergie maxima 3,2, 1,7, 1,16 MeV ainsi que des électrons positifs (2 o/o des électrons négatifs) ; leur spectre pouvait être décomposé en deux spectres d'énergie maxima 2,6 et 0,7 MeV. D'après les électrons de matérialisation ils indiquèrent trois raies γ d'énergie 3,1, 2,15 et 1,5 MeV ; les désintégrations seraient alors :

$$^{76}_{33}\mathrm{As} \rightarrow {}^{76}_{34}\mathrm{Se} + e^-$$
$$^{76}_{33}\mathrm{As} \rightarrow {}^{76}_{32}\mathrm{Ge} + e^+.$$

Utilisant aussi la méthode des trajectoires de brouillard Weil (41) donnait 2,78 MeV comme énergie maxima des β^- et Yuasa (46) trois spectres d'énergie maxima 3,2, 2,4, 1,4 MeV et des photons de 2,4, 1,7, 1,2 MeV ; elle signalait aussi la présence d'électrons positifs dans la proportion de quelques pour cent.

Philip (47) avec un spectromètre à focalisation semi-circulaire indique trois spectres de 3,15, 2,7, 1,1 MeV et d'intensité relative 30 o/o, 30 o/o, 40 o/o. Mitchell (48) par une méthode de coïncidences signalait un γ de 2 MeV et Scherb et Mandeville (49) au spectrographe deux raies de photons de 0,83 et 1,94 MeV.

Les résultats cités semblent être un peu contradictoires ; les dernières mesures d'énergie des γ faites par la méthode spectrométrique sont par contre en beaucoup meilleur accord aussi bien pour les énergies que pour les intensités ; elles sont groupées dans le tableau suivant :

Miller et Curtis (50) .	0,57	1,25	1,84	2,15 MeV
Intensité relative .	5	2	très faible	très faible
Wu et Havens (51) .	0,557	1,22	1,78 MeV	
Siegbahn (43) . . .	0,55	1,2	1,7 MeV	
Intensité relative .	3	1		

Les légers désaccords semblent plutôt provenir d'une différence systématique d'étalonnage des appareils.

Siegbahn a de plus étudié le spectre des électrons en utilisant des sources très minces ; d'après les valeurs obtenues pour les rayonnements γ il décompose son spectre en trois spectres partiels d'énergie maxima 3,04, 2,49, 1,20 MeV. Les courbes indiquent cependant une

bosse aux environs de $B\rho = 1\,500$ gauss/cm. qu'il arrive difficilement à expliquer l'attribuant soit à la présence d'électrons positifs de grande intensité pour ce domaine d'énergie (son spectromètre à lentille épaisse ne permet pas de séparer les électrons positifs des électrons négatifs), soit à des raies β.

Wu et Havens par contre indiquent que d'après leurs mesures le rapport du nombre β^+/β^- est inférieur à 0,1 o/o.

Préparation chimique. — ^{76}As préparé par réaction n, γ sur ^{75}As était obtenu avec une grande activité spécifique en le séparant par effet Szilard de l'arsenic inactif d'après une méthode indiquée par Starke (52). 4 l. de solution de cacodylate de sodium à 30 o/o étaient irradiés par les neutrons lents du cyclotron du Collège de France pendant une durée de 8 à 12 heures. La solution à laquelle on ajoutait un lait de magnésie très fine contenant environ 2 g. de MgO était agitée mécaniquement pendant 10 minutes, on la laissait reposer puis on filtrait sur Buchner la magnésie qui retient par adsorption le mélange d'ions $As^{+3}As^{+5}$ libérés par effet Szilard (53). L'opération était répétée deux fois ; le précipité lavé à l'eau de magnésie était dissous sur filtre avec HCl 4N à chaud ; on ajoutait 2 à 3 cm³ de solution 1/4 N de $PO_4H(NH_4)^2$ et 1/2 mg. d'entraîneur d'arsenic sous forme de $AsCl_3$ et on précipitait le phosphate ammoniaco-magnésien avec l'arséniate ; le précipité était dissous dans 3 à 5 cm³ de HCl concentré et chaud ; on ajoutait 2 cm³ de réactif de Bougault et la solution était portée au bain-marie. Le précipité d'As métallique en grains très fins était alors centrifugé dans un tube de forme spéciale (fig. 22), on lavait le précipité à l'eau pure puis à l'alcool en le centrifugeant à chaque fois puis on le séchait dans le tube à l'étuve à 110° pendant environ une demi-heure.

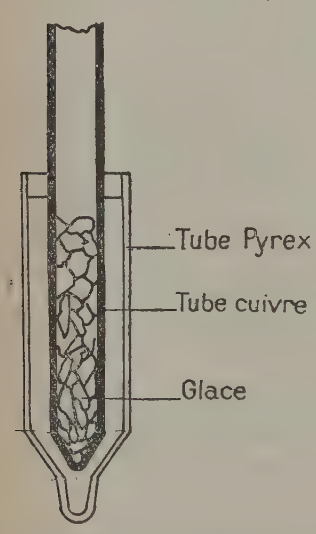


Fig. 22. — Tube pour la centrifugation et l'évaporation de As.

L'As était alors évaporé sur une petite feuille de formvar de 2 × 8 mm. (dimensions de la source utilisée pour le spectromètre) et de densité environ 0,1 mg./cm². Pour cela la feuille de formvar était placée sur le bout plat (rectangle 2 × 8 mm.) d'un tube creux de cuivre rempli de glace et maintenu à l'aide d'un bouchon à la hauteur de l'étranglement du tube de verre aussi de section sensiblement

rectangulaire ; le bout du tube de verre où se trouve le précipité était chauffé à environ 500° par l'intermédiaire d'un manchon de cuivre entourant la partie étroite du tube ; l'As volatilisé sous forme de As ou de As_2O_3 venait se déposer sur la paroi froide (feuille de formvar) en une couche mince, uniforme et adhérente.

Pour l'étude des rayonnements γ le précipité d'As métallique était placé dans les capsules décrites précédemment.

Résultats expérimentaux (54). — *Spectre* β. — La majeure partie du spectre a été étudiée avec les deux compteurs en coïncidence ; pour la région de basse énergie nous nous sommes servis seulement du compteur 1 muni d'une fenêtre 0,35 mg./cm² puis 0,1 mg./cm² de formvar. Dans ces conditions, on peut estimer, comme nous l'avons au chapitre IV qu'il n'y a pas de déformation supérieure à 10 o/o due

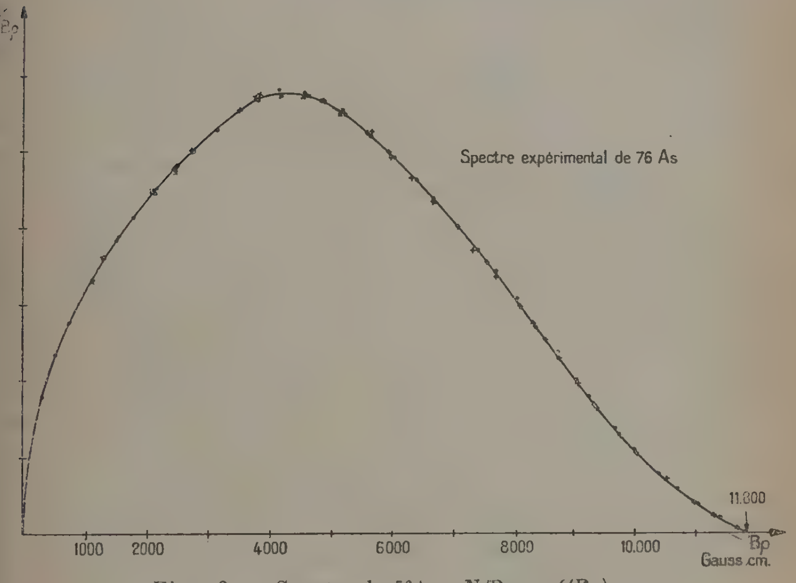


Fig. 23. — Spectre de ^{76}As : $N/B\rho = f(B\rho)$.

à l'absorption dans les fenêtres au-dessus de 25 keV. Nous avons réuni les résultats de quatre expériences sur la courbe figure 23. Le nombre de coups aux compteurs au maximum du spectre a été de 1 400 par minute, le mouvement propre en coïncidence était de 40 et devenait supérieur à 200 par minute pour chacun des compteurs séparément. L'erreur sur chaque point au voisinage du maximum était de 1 à 2 o/o, elle atteignait 2 à 3 o/o pour les régions de faible intensité.

Nous avons suivi la période pour différents points du spectre de façon à éliminer toute possibilité d'impuretés de périodes différentes.

On peut d'après la courbe évaluer l'énergie maxima du spectre à 11 850 gauss/cm. ou $3{,}08 \pm 0{,}1$ MeV. La forme du spectre est en bon accord avec les résultats de Siegbahn (43), cependant nous ne retrouvons pas la bosse signalée aux environs de 1 500 gauss/cm. Une recherche systématique dans ce domaine où des mesures ont été faites avec des écarts $\Delta B\rho$ tels que $\frac{\rho \Delta B}{B\rho} = 2/100$ n'a pas permis de mettre en évidence de raies d'électrons susceptibles de l'expliquer.

De plus, d'après des mesures faites pour différentes valeurs de $B\rho$ de 750 à 2 500 gauss/cm. et en particulier dans la région de 1 500 gauss/cm. nous pouvons affirmer que si ^{76}As émet des électrons positifs c'est dans une proportion inférieure à 5 o/oo des électrons négatifs, toutes les mesures ayant donné un nombre nul de β^+ aux fluctuations près.

Le cas de ^{76}As n'est pas le seul où l'on ait signalé l'émission d'électrons positifs dans la proportion de 1 o/o à 1 o/oo par des corps émetteurs d'électrons négatifs lors d'une étude à la chambre de Wilson alors que les techniques spectrométriques ne sont jamais parvenues à les déceler ; le même phénomène s'est produit pour ^{36}Cl et surtout pour ^{32}P et RaE. Les dernières expériences tendent à abaisser le rapport $\frac{\beta^+}{\beta^-}$ mesuré à la chambre de Wilson, une étude très soignée des trajectoires montrant qu'un grand nombre de celles-ci considérées comme provenant d'électrons positifs devaient en fait être attribuées à des électrons négatifs.

Raies γ. — Les raies γ ont été étudiées suivant la méthode indiquée chapitre premier en plaçant l'arsenic métallique dans une capsule de laiton de paroi 1,5 mm. d'épaisseur suffisante pour absorber des électrons de 3 MeV.

Nous avons pu mettre en évidence les électrons Compton produits par le rayonnement γ le plus intense (fig. 24). En prenant comme énergie maxima des électrons Compton E_C la valeur déterminée par le point d'inflexion, on trouve $B\rho = 2\,430 \pm 50$ gauss/cm., $E_C = 380 \pm 7$ keV, $h\nu = 567 \pm 10$ keV. Lors de la mesure des électrons Compton, le nombre de coups au maximum était de 20 par minute et tombait à 3 ou 4 par minute pour des énergies supérieures à celles de ces électrons Compton ; le mouvement propre en coïncidence était alors de 45 par minute en raison de l'énergie grande des γ émis par ^{76}As. Avec ces intensités il nous était impossible de déceler par ses électrons Compton une raie de photons moins intense que celle de 567 keV.

Nous avons d'autre part pu mesurer avec plus de précision les raies γ par leurs électrons photoélectriques en utilisant les diffuseurs

de plomb (1/10 de mm.) et d'uranium ; les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Diffuseurs	Bρ gauss/cm.	W keV	$h\nu$ keV
Pb	2 835 ± 25 5 315 ± 20	481 ± 4 1 164 ± 5	568 ± 4 1 252 ± 5
U	2 716 ± 25	450 ± 4	566 ± 4

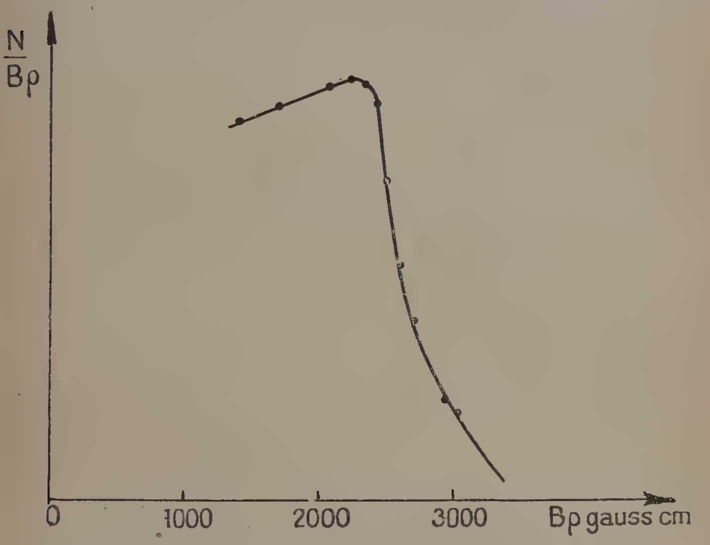


Fig. 24. — Electrons Compton donnés par les γ de ^{76}As.

Les intensités étaient pour le diffuseur de plomb de 40 coups/minute au maximum pour la raie de 568 keV, et de 12 pour la raie 1 252 keV avec un mouvement propre de 60 ; elles étaient encore plus faibles lors de la mesure avec le diffuseur d'uranium, de 23 pour la raie de 566 keV avec un mouvement propre de 30. Ceci explique que nous n'ayons pu mettre en évidence les raies nettement moins intenses signalées par d'autres auteurs : l'accord avec ceux-ci est très satisfaisant pour les raies que nous avons pu mesurer.

Interprétation des résultats. — D'après le spectre expérimental obtenu pour ^{76}As nous avons fait sa décomposition en spectres simples

en utilisant les droites de Kurie suivant la méthode indiquée dans la première partie de ce travail, en supposant que les spectres ont des formes correspondant à une transition permise. Les résultats sont représentés figure 25. Dans la détermination des droites, nous avons de façon générale attribué moins d'importance aux points voisins du

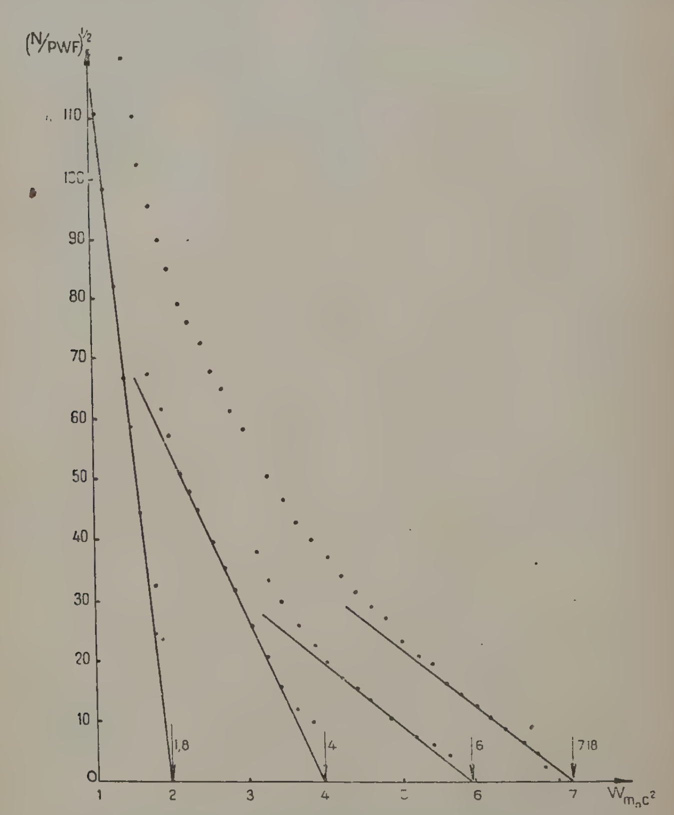


Fig. 25. — Décomposition du spectre de ^{76}As par le tracé des droites de Fermi.

maximum d'énergie pour lesquels une faible erreur absolue entraîn une très grande erreur relative, puisqu'ils sont obtenus à partir de écarts entre une droite et une courbe arrivant tangentiellement à l droite.

Il est presque toujours nécessaire d'utiliser les valeurs des énergie des raies γ connues pour déterminer l'énergie maxima des spectre autres que le plus énergique, ceci est particulièrement vrai dans l

cas de ^{76}As où la différence entre les deux spectres les plus énergiques est faible, la droite représentant le premier ne pouvant être déterminée que par peu de points. Nous trouvons ainsi pour le premier spectre une énergie maxima $W_{01} = 7{,}18 \pm 0{,}4$, $E = 3{,}15 \pm 0{,}03$ MeV. Sans la connaissance des énergies des γ nous aurions plutôt fait

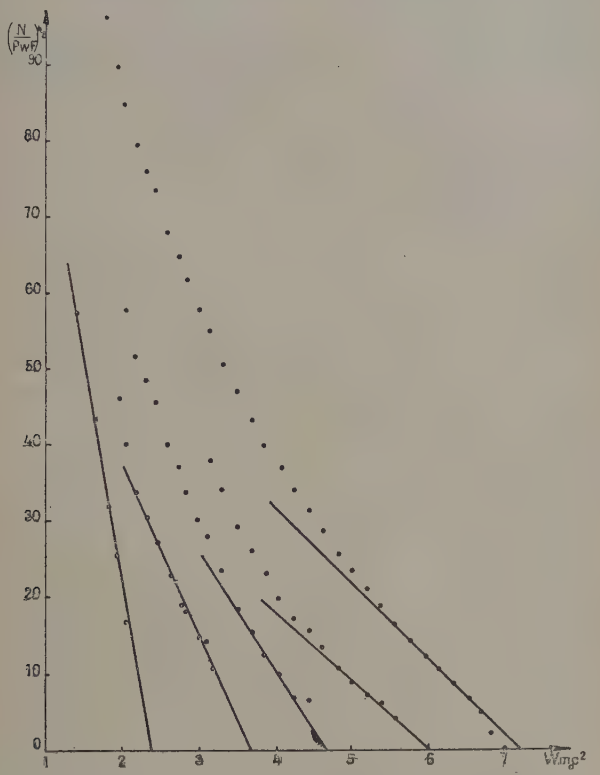


Fig. 26. — Autre possibilité du tracé des droites de Fermi.

passer la deuxième droite entre les points expérimentaux, mais cela donnait comme différence d'énergie entre les spectres 1 et 2 0,62 MeV, valeur qui ne correspondait à aucune de celles trouvées pour les raies de photons alors que le deuxième spectre d'intensité relative grande doit être suivi d'un photon facile à déceler. Nous avons donc considéré l'un des points comme nettement aberrant et choisi la droite qui donne pour W_{02} $6{,}02 \pm 0{,}3\ m_0c^2$ ou $2{,}36 \pm 0{,}03$ MeV ; les droites 3

et 4 correspondant aux troisième et quatrième spectres sont déterminées par un grand nombre de points alignés aux erreurs expérimentales près.

Nous donnons à titre d'exemple (fig. 26) une autre interprétation qui nous avait semblé possible mais que nous avons abandonnée, les droites dans ce cas étant déterminées par beaucoup moins de points que dans le premier cas.

La décomposition en droites de Fermi que nous avons retenue

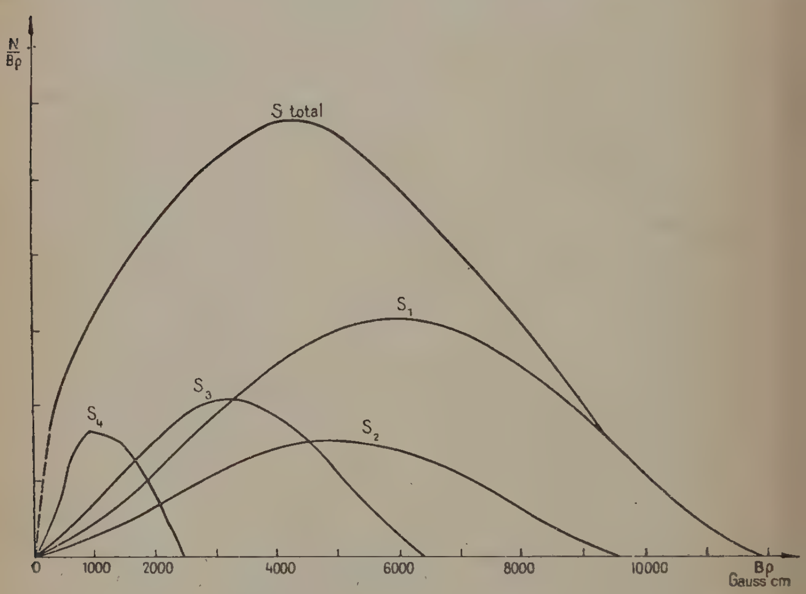


Fig. 27. — Spectres partiels de ^{76}As : $N/B\rho = f(B\rho)$.

était de beaucoup la plus satisfaisante des différentes autres possibilités.

Les figures 27 et 28 donnent le spectre expérimental et sa décomposition en spectres simples obtenus à partir des droites de Fermi, le premier est en fonction de la quantité de mouvement $B\rho$ des électrons, le deuxième en fonction de leur énergie E. D'après la surface de ces courbes nous avons déduit les intensités relatives des spectres partiels et nous avons calculé, connaissant les énergies maxima et les intensités, les périodes partielles et les valeurs du produit ft relatives à chaque composante. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Composante	$E_{max.}$		Intensité relative	t	f	ft
	mc_0^2	MeV				
1	7,18	3,15	54 o/o	$1,44.10^5$	1 300	$1,9\ 10^8$
2	6,04	2,57	21 o/o	$3,6.10^5$	495	$1,8.10^8$
3	3,99	1,5	19 o/o	4.10^5	60,7	$2,4.10^7$
4	1,8	0,4	7 o/o	$1,1\ 10^6$	0,45	5.10^5

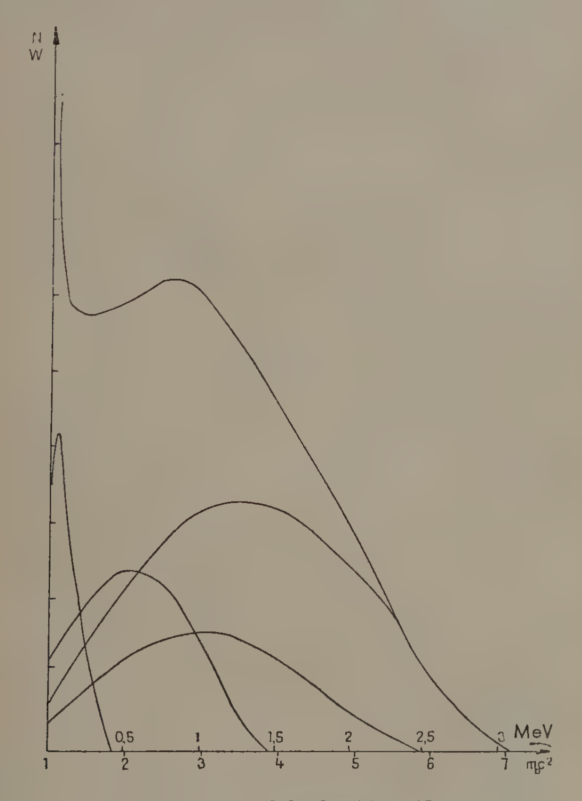


Fig. 28. — Spectres partiels de ^{76}As : N/W = f(W).

SCHÉMA DE NIVEAU DE ^{76}Se. — Nous rapportant aux tableaux donnés u chapitre premier nous voyons que les spectres 1 et 2 ont des aleurs de ft correspondant à une transition deux fois interdite (nous

sommes dans le cas où $20 < Z < 65$) le spectre 3 serait interdit d'ordre 1 et le spectre 4 permis.

D'autre part étant données les intensités relatives grandes des raies γ de 0,567 et 1,25 MeV par rapport aux raies de 1,8 et 2,15 MeV, les premières doivent être d'ordre de polarité inférieur aux secondes. Enfin $^{76}_{34}$Se, résultat de la désintégration de ^{76}As par émission β^- est un noyau à nombre pair de protons et de neutrons. Pour tous les noyaux de ce type dont on a pu mesurer le spin, on a trouvé la valeur 0 et jusqu'à présent tout conduit à penser (établissement des schémas de niveau en particulier) que ce résultat peut être étendu à tous les noyaux de A et Z pairs.

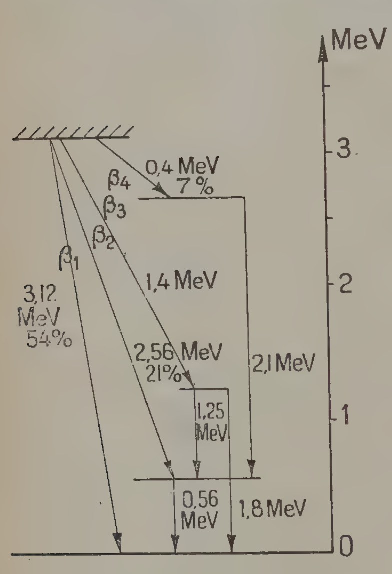


Fig. 29. — Schéma de niveau de ^{76}Se.

Le seul schéma en accord avec l'ensemble des résultats obtenus pour les spectres β et les raies γ est celui représenté figure 29. La différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux de ^{76}As et ^{76}Se est celle déterminée avec le plus de précision, les moins précis étant les niveaux les plus élevés du ^{76}Se, l'énergie du spectre β nous conduirait à placer le deuxième niveau à 1,65 MeV alors que d'après les raies γ il nous faut le placer à 1,8 MeV.

Notre schéma est en bon accord avec celui de Siegbahn (43) sauf pour les niveaux élevés de ^{76}Se qui correspondent justement avec la partie du spectre où il a signalé une bosse, dont il ne semble pas avoir tenu compte dans sa décomposition en spectres partiels et que nous n'avons pu ni retrouver ni expliquer.

L'exemple de l'étude des niveaux de ^{76}Se nous montre donc que si l'utilisation des droites de Fermi est assez imprécise surtout lorsque le nombre des composantes dépasse 2 ou 3, le choix des solutions en tenant compte des photons trouvés est cependant restreint : dans le présent une seule nous semble pouvoir tenir compte de toutes les données expérimentales.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DE $^{99}_{42}$Mo EN ÉQUILIBRE AVEC $^{99}_{43}$Tc$^{\times}$

Historique. — Par irradiation de molybdène par des neutrons lents, Amaldi et ses collaborateurs (40) ont obtenu un molybdène radioactif auquel on a attribué par la suite une période de 67 h (55, 56). Cet isotope de masse atomique 99 peut être formé dans un grand nombre de réactions : ^{98}Mo (n, γ), ^{98}Mo (d, p), ^{100}Mo $(n, 2n)$, ^{96}Zr (α, n), ^{100}Mo (γ, n). Hahn et Strassman (57) ont signalé sa présence parmi les produits de fission de l'uranium ; il s'en forme lors de la fission de Th provoquée par les neutrons et de Bi bombardé par α.

Seaborg et Segré étudiant la désintégration de ^{99}Mo par des mesures d'absorption des rayonnements à l'aide d'une chambre à ionisation indiquent l'émission d'un spectre d'électrons négatifs d'énergie maxima 1,5 MeV ainsi que de photons d'environ 400 keV ; comme produit de la désintégration, ils séparent chimiquement un isomère de ^{99}Tc identifié par son rayonnement X, de période 6,6 h, qui revient à l'état fondamental par émission d'électrons de conversion d'environ 120 keV et de γ d'environ 180 keV. Sur un échantillon de cet isotope séparé Kalbfell (59) met en évidence avec un spectromètre à focalisation semi-circulaire et plaques de photo les deux raies de conversion K et L relatives à une transition de 129 keV (136 d'après Seaborg). Une partie seulement des noyaux de ^{99}Mo aboutirait à cet état excité, le reste allant directement à l'état fondamental de ^{99}Tc de très longue période : environ 5.10^9 ans (60). Par la suite Katcoff (61) estime à 10 o/o la proportion des noyaux de ^{99}Mo donnant ^{99}Tc.

Par une méthode d'absorption et de coïncidences Mandeville (62) indique pour ^{99}Mo deux spectres β d'énergie maximum 1,03 et 0,24 MeV ainsi que des γ de 0,71 MeV, il observerait de faibles coïncidences γ-γ ; après avoir séparé Tc de période 6,6 h il mesure l'énergie des électrons de conversion, 130 keV, et ne trouve ni coïncidences β-γ, ni coïncidences γ-γ.

Avec une source de ^{99}Mo en équilibre avec ^{99}Tc, Schwartz (63) signale des γ de 770, 815, 840 keV mis en évidence par leur effet photoélectrique à l'aide d'un spectromètre à focalisation semi-circulaire. Miller et Curtis (50) avec leur spectromètre à lentille magnétique trouvent des γ de 240 et 750 keV qu'ils estiment ne pas appartenir à Tc. Cork et ses collaborateurs (64) trouvent des γ d'environ 0,78 MeV ainsi que trois raies de conversion provenant de photons

de 139,6, 167,6 et 179,3 keV. Nous pouvons résumer les résultats obtenus par les deux schémas de désintégration :

$$\begin{cases} {}^{99}\mathrm{Mo} \xrightarrow{67\ \mathrm{h}} \beta^- + {}^{99}\mathrm{Tc}^\times \\ \mathrm{Tc}^\times \xrightarrow{6{,}6\ \mathrm{h}} \mathrm{Tc} + e^- \end{cases}$$

$$ {}^{99}\mathrm{Mo} \xrightarrow{67\ \mathrm{h}} \beta^- + {}^{99}\mathrm{Tc}.$$

Beaucoup de points restaient à préciser, en particulier la forme du spectre β émis par ^{99}Mo ainsi que la valeur de son énergie maximum, le coefficient de conversion interne relatif au photon émis par ^{99}Tc, le rapport N_K/N_L des électrons de conversion des couches K et L, de façon à pouvoir établir un schéma des niveaux d'énergie de ^{99}Tc. Nous allons rassembler dans ce dernier chapitre les résultats des recherches que nous avons effectuées à ce sujet.

Préparation chimique. — Pour obtenir des sources très intenses à grande activité spécifique, il nous a semblé préférable d'utiliser du molybdène obtenu comme produit de fission de l'uranium provoquée par les neutrons lents car dans ce cas il n'y a comme masse de produits inactifs que celle de l'entraîneur ajouté lors de la séparation de Mo des autres produits de fission.

Toutes les sources que nous avons utilisées ont été préparées par Mlle Beydon au Commissariat à l'Energie Atomique à partir de pastilles d'uranium irradiées à la pile ; pour une meilleure compréhension du travail nous citons ici la méthode qu'elle a suivie.

Le principe de celle-ci consiste à séparer Mo de U et des autres produits de fission par extraction à l'éther en milieu HCl ; Mo est ensuite séparé des éléments qui passent en partie avec lui par précipitation par l'α-benzoïne-oxime.

La quantité voulue de UO_3 est irradiée pendant 60 heures à la pile. On attend pendant 24 heures que les éléments de période courte aient décru ; UO_3 est alors attaqué par HCl concentré en quantité suffisante pour obtenir une solution environ HCl 7N. S'il y a avec UO_3 un peu de UO_2 ou de U_3O_8 la solution obtenue est verte ; on ajoute alors quelques gouttes de NO_3H pour oxyder la solution qui redevient jaune. La solution est alors agitée avec de l'éther (3,7 cm^3 d'éther par gramme d'UO_3). On décante, U passe presque en totalité dans la solution aqueuse ; l'éther est alors agité deux fois avec HCl 8N saturé d'éther pour le débarrasser de U. L'éther, tout à fait incolore, est ensuite distillé en présence de quelques centimètres cubes d'eau, la solution aqueuse est filtrée ; les principaux éléments de fission sont Mo, As, Ge, Te, Sn. On en sépare Mo par précipitation par l'α-benzoïne-oxime en milieu acide.

a) *Préparation de* Mo *avec entraîneur.* — On ajoute à la solution aqueuse la quantité voulue d'entraîneur : molybdate d'ammonium (5 mg. de Mo) et nitrate ferrique (30 mg. de Fe). Le volume de la solution étant alors 25 cm³, on neutralise par NH_3, acidifie par 1 cm³ de SO_4H_2, refroidit à 5°-10° et ajoute lentement en agitant une solution d'α-benzoïne-oxime à 2 o/o dans l'alcool ; on agite 10 à 15 minutes à froid, filtre, lave, on calcine à 500° à l'état de MoO_3.

b) *Préparation de* Mo *sans entraîneur.* — On traite la solution aqueuse comme dans *a*) mais en ajoutant du vanadate d'ammonium au lieu de molybdate d'ammonium (5 mg. de V), le précipité obtenu est de même calciné à 500° à l'état d'oxyde. Le résidu calciné est lavé avec NH_3 ; l'activité passe en grande partie dans la solution ammoniacale ; on filtre et évapore à sec le filtrat. Mo serait alors à l'état de molybdate d'ammonium. Le rendement de l'extraction est de l'ordre de 10 o/o.

Résultats expérimentaux. — a) *Spectre* β *et électrons de conversion.* — Dans toutes les expériences on reprenait par deux gouttes d'eau le molybdate d'ammonium amené à sec ; la source était préparée en évaporant sur une feuille de formvar aluminé par évaporation thermique de 0,1 à 0,3 mg./cm² suivant les cas, des gouttelettes déposées une à une à l'aide d'un tube capillaire sur une surface rectangulaire de 2 × 8 mm. ; leur nombre en était plus ou moins grand suivant la pureté du précipité et le problème à étudier : pour la détermination de la forme du spectre β nous avons utilisé des sources intenses mais plus épaisses ; pour l'étude des raies de conversion et de la partie du spectre de faible énergie, le dépôt était tout à fait transparent mais d'une activité environ dix fois plus faible.

Dans une première expérience, utilisant une source préparée avec entraîneur, nous avons déterminé la forme générale du spectre β nous attachant surtout à vérifier la pureté du produit ; pour cela des mesures de période de décroissance ont été faites en différents points du spectre et suivies pendant 160 heures. On trouve une période de 67 heures ± 1 pour tous les points sauf ceux correspondant aux quantités de mouvement $B\rho = 1\,350$ gauss/cm., $B\rho = 1\,000$ gauss/cm. (les points étaient pris de 350 en 350 gauss/cm.) pour lesquels on observe une légère croissance pendant les premières heures, suivie d'une décroissance avec la période de 67 heures. Ceci s'explique facilement, car, comme nous le verrons par la suite, c'est au voisinage de ces valeurs de $B\rho$ que nous avons observé les raies d'électrons de conversion attribuées à $^{99}Tc^{\times}$. Lors de la préparation chimique, Mo est au moins partiellement séparé de Tc, pendant les premières heures suivant sa précipitation on observe la formation de $^{99}Tc^{\times}$ jusqu'à ce que l'équilibre de régime soit atteint, le nombre d'atomes de $^{99}Tc^{\times}$ produits par unité de temps à partir de ^{99}Mo est alors égal au nombre de ceux qui se désintègrent.

L'énergie des γ émis par Mo + Tc étant relativement faible, le mouvement propre dans chacun des compteurs était d'environ 1/100 du nombre de coups correspondant à la région moyenne du spectre ; c'est pourquoi nous avons effectué presque toutes les mesures avec le compteur 1, seule la région des grandes énergies était mesurée avec les compteurs en coïncidence.

Nous avons étudié la forme du spectre avec des sources intenses (2 000 coups/min. dans la région du maximum), l'erreur sur chaque

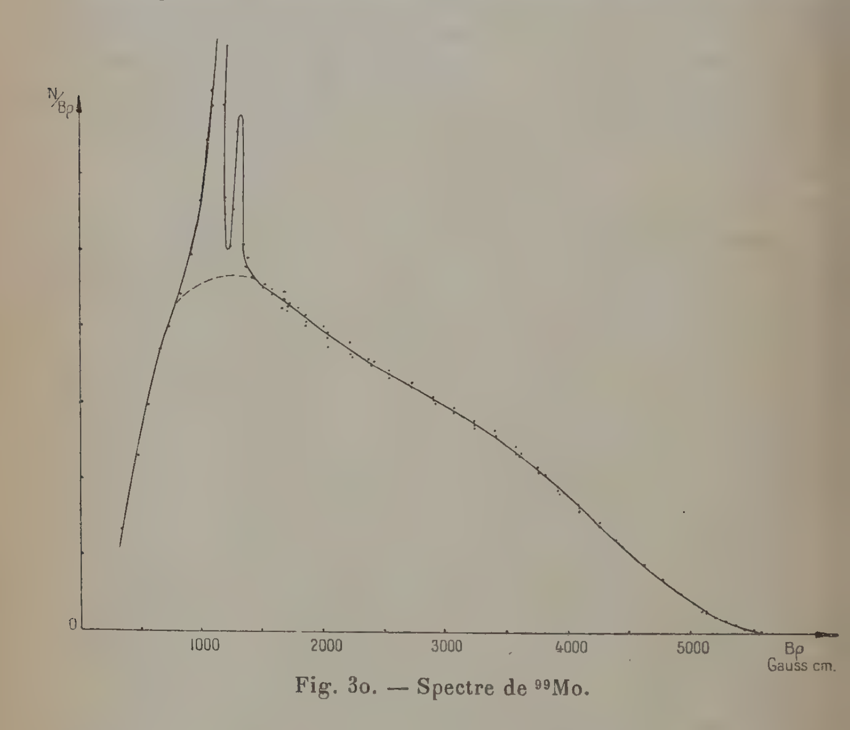


Fig. 30. — Spectre de ^{99}Mo.

point était d'environ 2 o/o sauf dans le domaine des grandes énergies, des mesures ont été faites pour des valeurs de Bρ distantes de 170 gauss/cm. (de 0,12 en 0,125 A).

Par des mesures courtes de 2 à 5 minutes, tout le spectre a été balayé, le changement relatif de quantité de mouvement d'un point au suivant $\frac{\Delta B\rho}{B\rho}$ était de 2 o/o de façon à ne pas laisser échapper la présence de raies de conversion ; étant données les grandes fluctuations dans la mesure des intensités $\left(\frac{\sqrt{2N}}{N} \sim 10\ \text{o/o}\right.$ pour les basses énergies, 2 o/o pour la région du maximum), nous pouvons estimer

que toutes les raies d'intensité supérieure à 5.10^{-3} du nombre total des désintégrations de ^{99}Mo auraient été ainsi mises en évidence sauf dans la région de 1 000 à 1 400 gauss/cm. où elles pourraient être masquées par les raies de conversion interne intenses dont nous parlerons par la suite.

Enfin avec des sources très minces nous avons étudié le domaine des raies de conversion avec des points distants de 15 en 15 gauss/cm.

Les résultats des différentes séries de mesures, ramenées au même

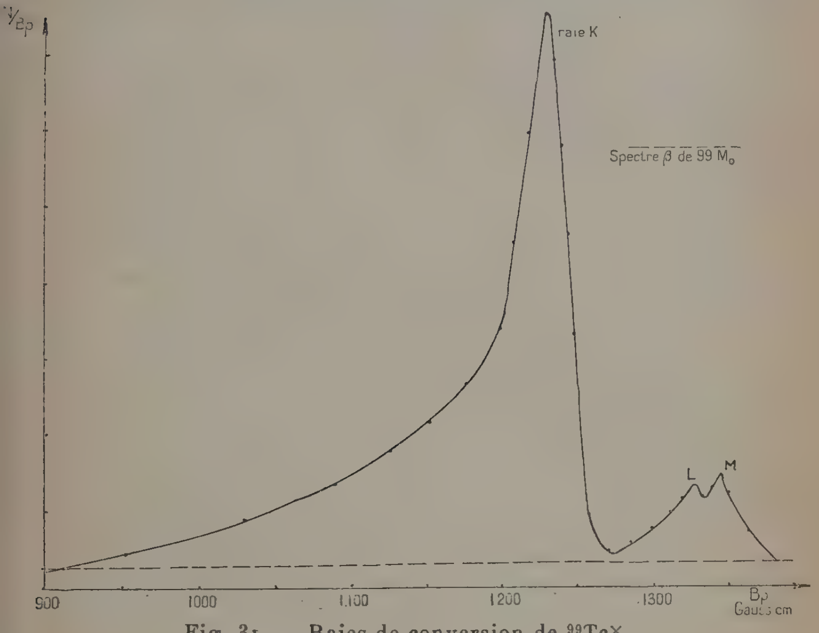


Fig. 31. — Raies de conversion de ^{99}Tc×.

nombre de désintégrations par unité de quantité de mouvement pour une valeur donnée de Bρ sont représentés figure 30 et figure 31. L'énergie maxima est d'après la courbe de 5 600 $\pm$ 50 gauss/cm., 1 250 $\pm$ 20 keV. La forme du spectre β dans la région correspondant à la raie de conversion a été obtenue en attribuant à cette raie, d'énergie voisine de celle de ^{107}Ag (fig. 21) et de même largeur à mi-hauteur, la forme de celle-ci. Dans la région des basses énergies nous avons utilisé les valeurs obtenues dans l'étude de ^{76}As pour ramener les mesures faites avec un compteur à fenêtre de 0,3 mg./cm^2 à celles faites avec un compteur à fenêtre de 0,1 mg./cm^2.

La première raie de conversion présente un maximum pour une valeur de Bρ = 1 226 gauss/cm. (118,5 $\pm$ 0,7 keV) ; la deuxième a un

léger minimum pour $B\rho = 1\,330$ gauss/cm. qui est à la limite des erreurs dues aux fluctuations ; cependant sa largeur à mi-hauteur semble trop élevée pour une seule raie ; d'autre part, en prenant les valeurs d'énergie de liaison sur les couches K, L, M données par M. Siegbahn (65) pour l'élément 43 : $E_K = 21{,}05$ keV, $E_L = 3.24$ keV, $E_M = 0{,}59$ keV, nous obtenons en attribuant la première raie à la conversion interne dans la couche K de ^{99}Tc une énergie du photon de $139{,}5 \pm 0{,}7$ keV ; en prenant le maximum de la deuxième raie à 1 335 gauss/cm. (138 keV) et en la considérant comme raie de conversion L, on a la valeur de $h\nu = 141{,}2$ keV ; alors que si on suppose deux raies l'une est une raie L, $B\rho = 1\,325$ gauss/cm., 134,8 keV qui conduit à la valeur $h\nu = 138$ keV, l'autre une raie M, $B\rho = 1\,345$ gauss/cm. (140 keV) d'où l'on déduit $h\nu = 140{,}5$ keV. Les résultats concernant les raies de conversion sont groupés dans le tableau suivant :

$B\rho$	E_{keV}	$E + E_{K_{keV}} = h\nu$	$E + E_{L_{keV}} = h\nu$	$E + E_{M_{keV}} = h\nu$
1 226	118,5	139,5 ± 0,7		
1 335	138		141,2	
1 325 1 345	134,8 140		138 ± 1	140,5 ± 1

Une autre expérience, faite avec une source moins intense a donné les mêmes résultats aux erreurs de mesures près, le minimum entre les raies L et M étant cependant moins marqué.

En tenant toujours compte de la forme de la raie de conversion de ^{107}Ag pour déterminer celle de la raie de ^{99}Tc on trouve en appelant N_K le nombre d'électrons de conversion dans la raie K, N_L celui de la raie L :

$\frac{N_K}{N_L} = 9$ cas où l'on suppose une seule raie large,

$\frac{N_K}{N_L} = 15$ cas où l'on suppose une raie L et une raie M.

Si N_T est le nombre total d'électrons émis dans la désintégration de ^{99}Mo, on a $\frac{N_K}{N_T} \sim 0{,}1$.

b) *Raies* γ (66). — Les raies γ ont été étudiées en plaçant le précipité de molybdate d'ammonium dans une des capsules de laiton décrites chapitre III, celle de paroi d'épaisseur 1 mm. suffisant pour

absorber les électrons. Les premières mesures ont été faites sans diffuseur (fig. 32) on observe quatre points d'inflexion, à 800, 3 060, 3 260, 3 460 gauss/cm., les deux derniers étant juste séparables à la précision de nos mesures, indiquant les énergies maxima de quatre groupes d'électrons Compton ; le pic aux environs de 1 280 gauss/cm. est attribuable à une raie d'électrons photoélectriques large en raison

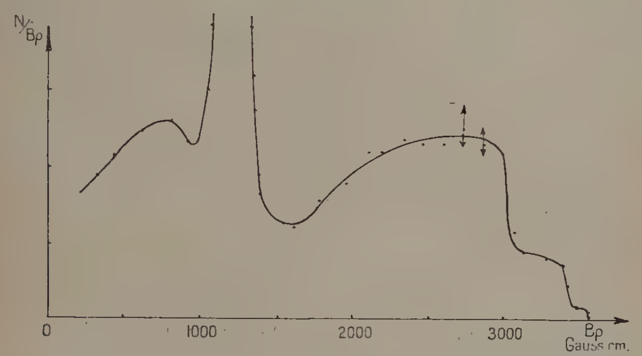


Fig. 32. — Electrons Compton émis par les γ de ^{99}Mo + ^{99}Tc×.

de l'épaisseur du laiton jouant le rôle de diffuseur ; le nombre de coups nets par minute dans la région de 3 200 gauss/cm. a été de 16 avec la source la plus active pour un mouvement propre de 6 par minute, il était de 0,5 par minute pour $B\rho = 3\,400$ gauss/cm.

Les résultats relatifs à l'énergie $h\nu$ des photons, déterminés par leurs électrons Compton, sont groupés dans le tableau suivant :

Bρ gauss/cm.	E_{keV}	$h\nu_{keV}$	Intensité relative
800	53,5	145 ± 8	
3 060	540	730 ± 10	10
3 260	591	795 ± 10	4,5
3 460	645	840 ± 10	2,5

Les intensités relatives ont été calculées en supposant qu'elles étaient, pour les γ d'énergie voisine proportionnelles à l'intensité au maximum ; l'efficacité du radiateur pour les électrons Compton variant peu dans ce petit domaine d'énergie.

La recherche des raies photoélectriques a été faite systématiquement ; les mesures étant prises de façon que leur écart relatif $\frac{\Delta B\rho}{B\rho}$ soit d'environ 2 o/o (largeur d'une raie à mi-hauteur). Dans la région des

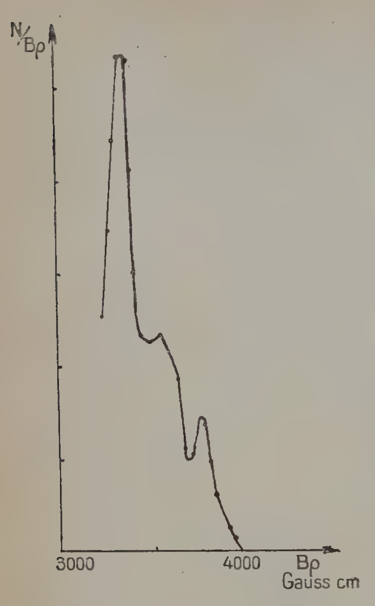


Fig. 33. — Raies photoélectriques énergiques des γ de ^{99}Mo (diffuseur d'U).

basses énergies (Bρ < 1 800 gauss/cm.) on a utilisé un diffuseur d'or de 20 μ, pour le domaine 500 < Bρ < 4800 gauss/cm., on a pris un diffuseur de plomb de 1/10 de millimètre, enfin les grandes énergies et la région des raies ont été étudiées avec un diffuseur d'uranium de 0,15 mm. Des raies ayant été obtenues pour des valeurs très voisines de Bρ avec un diffuseur de Pb, d'Au et Cu, nous avons étudié cette région avec un diffuseur d'Ag de nombre atomique compris entre ceux de Au et Pb d'une part et de Cu de l'autre. La figure 33 représente la région des grandes énergies étudiée avec le diffuseur d'U.

Appelant E_K, E_L les énergies de liaison des niveaux K et L des éléments utilisés comme diffuseurs, nous avons groupé les résultats expérimentaux ainsi que les énergies des photons qu'on en déduit.

Diffuseurs	Bρ (gauss/cm.)	W (keV)	$W + E_{K_{keV}}$	$W + E_{L_{keV}}$
U	1 220 3 380 3 550 3 780	117,6 624 670,5 732,5	 740 786 848	139,3
Pb	772 1 245 3 480 3 670	50,8 121,8 651 704	137,8 738,6 778	137,6
Au	815 1 260 3 550	57 124,5 670	137,5 750	139
Ag	1 180	110,5	136	
Cu	1 285	128,4	137,5	

En ne considérant que la raie de 117,6 keV, obtenue avec un diffuseur d'U, nous pouvons l'attribuer à l'effet photoélectrique dans la couche K d'un photon de 233,4 keV, en accord avec la valeur 240 keV donnée par Miller et Curtis ; mais en l'absence de raies correspondant à cette énergie avec d'autres diffuseurs, nous avons attribué cette raie à un effet photoélectrique dans la couche L, la raie $h\nu - E_K$ très peu énergique étant difficile à détecter.

Nous avons déterminé les intensités relatives des différents photons ; pour les 3 γ d'énergie très voisine nous avons pris d'une part le rapport des intensités maxima, d'autre part le rapport des surfaces relatives aux raies, les valeurs trouvées sont indiquées colonnes 1 et 2, la colonne 3 donne les intensités relatives compte tenu de la variation de la section efficace d'effet photoélectrique avec l'énergie des γ.

$h\nu_{keV}$	I		
	1	2	3
740	10	10	10
785	4,5	5	5,3
850	2,5	2,5	3

Nous avons ensuite cherché à déterminer le rapport des intensités des raies de 740 et 139 keV ; pour cela nous avons mesuré le nombre de photoélectrons produits par ces deux photons dans des diffuseurs d'épaisseur négligeable par rapport au parcours des photoélectrons, le nombre de photoélectrons correspondant à la raie de 139 keV étant la somme des photoélectrons K et L.

Nous avons mesuré les intensités relatives des raies photoélectriques K et L du γ de 139 keV avec un diffuseur d'or de 1/2 μ (1 mg./cm²), le parcours des électrons de la raie de 59 keV étant de 5,5 mg./cm². Mais avec un diffuseur aussi mince nous comptions en même temps que les photoélectrons L formés dans Au les photoélectrons K provenant de la capsule de laiton ; nous avons alors interposé une feuille d'Ag entre la capsule et la feuille d'or, les résultats des mesures sont représentés figure 34 ; ces raies ont bien une largeur à mi-hauteur de 2 à 3 o/o indiquant que les photoélectrons ne sont pas ralentis dans l'épaisseur du diffuseur. Le rapport des intensités $\frac{\tau_L}{\tau_K}$ mesuré d'après les maxima des raies et d'après leur surface est de 0,3.

Dans un article d'ensemble sur l'effet photoélectrique Hall (26) donne comme valeur de ce rapport dans le cas relativiste où $h\nu/mc^2 \gg 1$, la valeur 1/4 ou 1/5. Dans le cas non relativiste qu il

applique pour des valeurs de $h\nu$ de l'ordre de 100 keV, il donne la formule :

$$\frac{\tau_K}{\tau_L} = 8\left(\frac{Z - s_1}{Z - s_2}\right)^6 \frac{[1 + 4/3(\nu/\nu_1 - 1)] \exp\{8(\nu/\nu_2 - 1)^{-1/2} \tan^{-1}(\nu/\nu_2 - 1)^{1/2} - 4\}}{1 + 6(\nu_2/\nu) + 8(\nu_2/\nu)^2}$$

où Z est le numéro atomique du diffuseur, $s_1 = 0{,}3$ et $s_2 = 4{,}15$ tiennent compte de l'effet d'écran.

$$\nu_1 = Z^2\left(\frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\right) = Z^2 Ry$$
$$\nu_2 = 1/4(Z - s_2)Ry.$$

On trouve pour un photon de 140 keV et un diffuseur d'or $\frac{\tau_L}{\tau_K} \sim 0{,}1$.

Un désaccord entre la théorie et l'expérience à propos des sections efficaces d'effet photoélectrique a déjà été signalé dans le travail de Hall ; portant sur une courbe les coefficients d'absorption dans différents éléments pour différentes énergies des photons on observe un

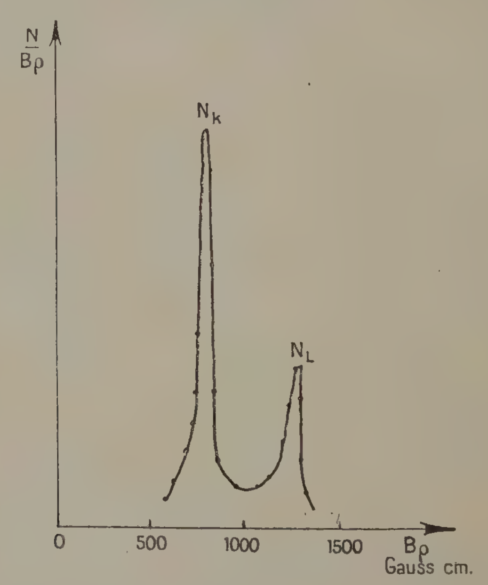


Fig. 34. — Raies photoélectriques K et L dans Au du γ de 139 KeV.

écart important entre ces points et la courbe théorique qui donne l'absorption par effet photoélectrique dans des domaines d'énergie où l'absorption par effet Compton est presque négligeable, et ceci est d'autant plus net que le numéro atomique de l'élément est plus élevé (Ag, Ta, Au, U).

Le rapport $\frac{\tau_L}{\tau_K}$, bien connu expérimentalement dans la région des sauts d'absorption ($h\nu < 100$ keV) a été très peu étudié dans un domaine d'énergie de 100 à 500 keV où l'effet photoélectrique est cependant encore notable ; la technique spectrométrique doit permettre d'apporter de nouvelles précisions sur ces valeurs.

Connaissant le rapport $\frac{\tau_K}{\tau_L}$ pour la raie de 139 keV, nous avons mesuré avec un diffuseur d'or de 4 μ les intensités relatives de la raie photoélectrique L du γ de 139 keV et de la raie donnée par le γ de 740 keV ; les mesures sont très peu précises, l'intensité maxima étant de 90 coups nets par minute dans le premier cas et de 6 à 9 coups nets avec un mouvement propre de 6 dans le deuxième, ce diffuseur très mince ayant une efficacité faible pour des photons énergiques.

La valeur obtenue d'après le rapport des surfaces des raies est :

$$\frac{I_{139}}{I_{740}} = 1,75 \pm 1.$$

Nous avons pris comme valeurs des sections efficaces d'effet photoélectrique dans l'or pour les deux photons celles données par les courbes établies d'après les formules de Hulme et Gray où la section efficace totale est évaluée aux 3/4 de la section efficace relative à la couche K. La précision de ces valeurs est suffisante étant donnée celle de nos mesures d'intensité.

On a $\frac{I_{139}}{I_{740}} = 2,3 \pm 1.$

Les valeurs des énergies et des intensités des photons émis par ^{99}Mo en équilibre avec ^{99}Tc sont réunies dans le tableau suivant :

$h\nu_{keV}$	$I_{rel.}$
138,5 ± 1	23 ± 10
745 ± 5	10
782 ± 5	5 ± 0,5
850 ± 10	3 ± 0,5

La valeur de 138,5 keV du photon émis par ^{99}Tc est en très bon accord avec celle obtenue à partir de l'énergie des électrons de conversion interne 139 ± 1 keV.

Interprétation des résultats obtenus. — Utilisant la forme du spectre des électrons β émis par ^{99}Mo nous avons tenté sa décomposition en spectres partiels en traçant les droites de Kurie ; la figure 35 représente les résultats obtenus en ne tenant pas compte des points

Fig. 35. — Première possibilité de décomposition du spectre de ^{99}Mo.

Fig. 36. — Spectres partiels de ^{99}Mo : première décomposition.

expérimentaux correspondant aux énergies les plus élevées pour lesquelles l'erreur relative est grande. La première droite est déterminée par un grand nombre de points et conduit à la valeur W_{01} de l'énergie maxima du spectre β 3,42 mc^2, $E_{01} = 1,235$ MeV. On peut alors suivant la méthode décrite chapitre premier continuer la décomposition, les valeurs des énergies maxima des spectres étant de moins en moins précises d'autant plus que la deuxième droite est beaucoup moins bien définie que la première. Connaissant les énergies maxima nous avons recalculé les spectres partiels et déterminé les intensités relatives d'après la surface de ces spectres (fig. 36) ; on en déduit alors les périodes partielles et les valeurs de *ft* pour chacun d'entre eux. Ces résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Composante	Emax.		$I_{rel.}$	*t* sec.	*f*	*ft*
	mc^2	keV				
1	3,42	1 235	100	3,6 10^5	35	1,3.10^7
2	2,23	630	20	1,8.10^6	3,1	5,6.10^6
3	1,75	380	25	1,5.10^6	0,8	1,1.10^6
4	1,34	170	6	6.10^6	4,5.10^{-3}	2,7.10^5

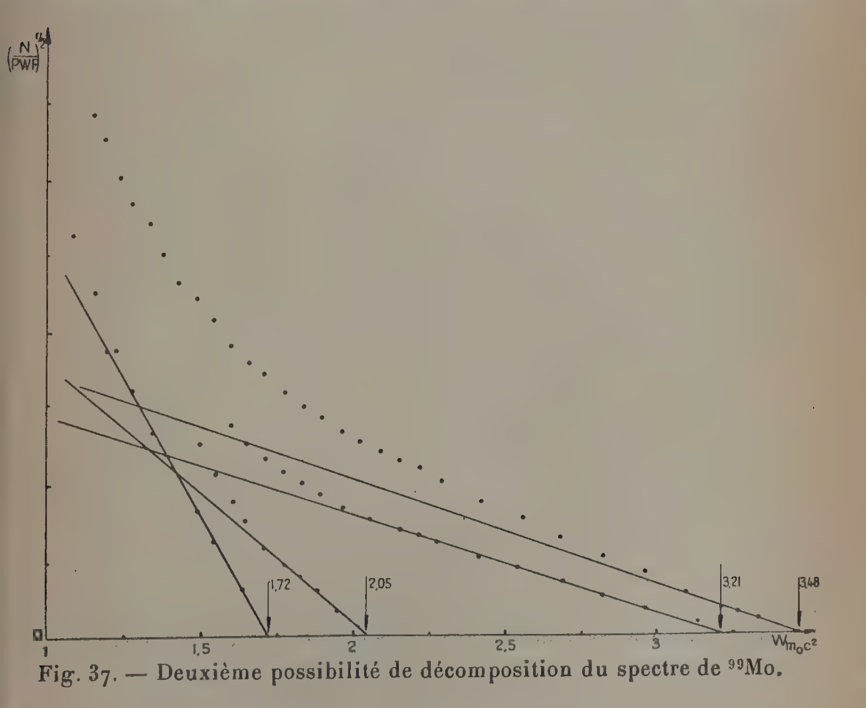


Fig. 37. — Deuxième possibilité de décomposition du spectre de ^{99}Mo.

Tenant compte du photon de 139 keV émis par ^{99}Tc dans son retour à l'état fondamental on peut envisager une deuxième possibilité de décomposition où la première droite passe par les points que nous avons négligés dans la décomposition précédente ; on obtient alors (fig. 37) $W_{01} = 3,48\ mc^2$, $E_{01} = 1\ 265$ keV ; cette première droite tracée à l'aide de trois points expérimentaux est évidemment mal définie ; le deuxième spectre doit être tel que son énergie maxima

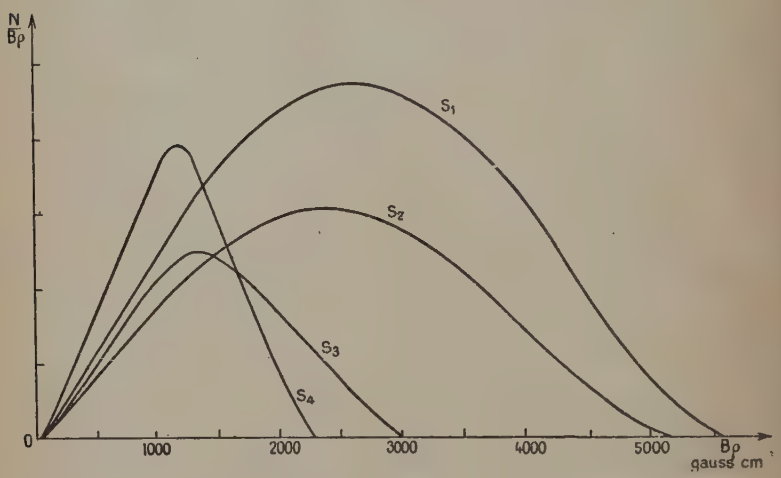


Fig. 38. — Spectres partiels de ^{99}Mo : deuxième décomposition.

soit 1 125 keV, $W_{02} = 3,21\ mc^2$; nous avons obtenu une deuxième droite de Fermi assez bien définie remplissant ces conditions ; ce qui nous permet de poursuivre la décomposition en spectres simples ; on obtient ainsi quatre spectres partiels représentés figure 38 et peut-être un cinquième mais la précision est trop faible pour en tenir compte ; les valeurs numériques relatives à cette deuxième possibilité de décomposition sont groupées dans le tableau suivant :

Composante	$E_{max.}$		$I_{rel.}$	t sec.	f	ft
	mc^2	keV				
1	3,48	1 265	100	5.10^5	40	2.10^7
2	3,21	1 125	60	$8,8.10^5$	20	2.10^7
3	2,05	535	30	$1,8.10^6$	1,8	3.10^6
4	1,72	370	30	$1,8.10^6$	0,4	7.10^5

SCHÉMA DE NIVEAU DE ^{99}Tc. — Chaque décomposition possible du spectre β de ^{99}Mo en ses composantes partielles entraîne au moins une possibilité pour l'établissement du schéma de niveau de ^{99}Tc compte tenu des énergies des γ et des intensités relatives des spectres et des γ. Dans le premier cas la différence de 600 keV entre les énergies maxima W_{01} et W_{02} des deux spectres les plus énergiques conduit au schéma figure 39*a* suivant lequel le spectre le plus énergique aboutirait au niveau excité de ^{99}Tc de période 6,6 heures et serait suivi d'un photon partiellement converti de 139 keV, le deuxième spectre étant suivi du photon de 745 keV. Pour tenir compte

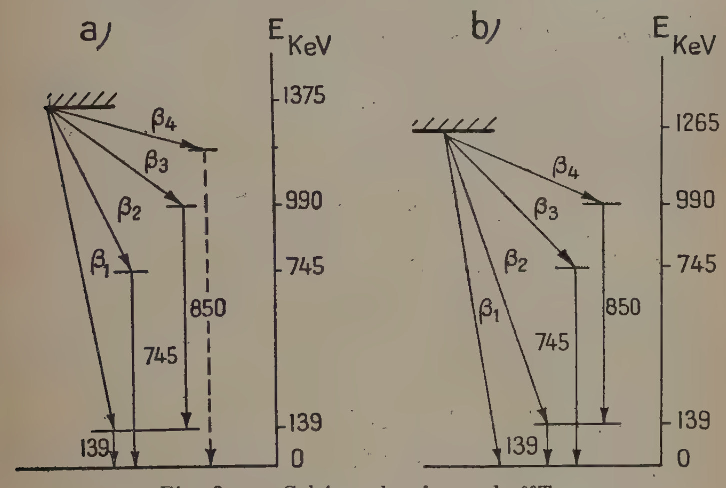


Fig. 39. — Schéma de niveau de ^{99}Tc :
a) première possibilité ; *b*) deuxième possibilité.

du rapport d'intensité entre les γ de 745, 780, 850 keV nous sommes amenés à considérer le troisième spectre comme la somme de deux spectres, l'un suivi du photon de 780 keV, l'autre de celui 850 keV ; en fait il est impossible, étant donnée la faible différence d'énergie maximum qu'auraient ces deux spectres de les mettre en évidence séparément lors d'une décomposition par des droites de Fermi, surtout lorsqu'ils sont les troisième et quatrième spectres de cette décomposition. Le quatrième spectre serait suivi de photons d'intensité trop faible pour être détectés avec notre spectromètre ; il pourrait être suivi de 2γ en cascade ce qui expliquerait les faibles coïncidences γ-γ signalées par Mandeville (62) et par J. Laberrigue (travail en cours au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France). Par contre on devrait avec un tel schéma observer des coïncidences entre des γ et des β plus énergiques que ceux signalés par Mandeville. D'après

les valeurs de *ft* le spectre 1 serait deux fois interdit, les spectres 2 et 3 une fois interdits, et le quatrième spectre correspondrait à une transition permise.

Ne possédant aucune donnée sur le spin de ^{99}Mo ou d'un des états de ^{99}Tc, il nous est très difficile d'attribuer une valeur aux spins des différents niveaux d'énergie.

Dans le deuxième cas possible de décomposition en spectres partiels, on aboutit au schéma figure 39*b* ; ici aussi le spectre d'énergie maxima $W_{04} = 370$ keV doit être considéré comme la somme de deux spectres suivis l'un du photon de 780 keV l'autre du photon de 850 keV ; comme dans le cas précédent on devrait observer des coïncidences β-γ avec des électrons d'énergie relativement grande (500 keV).

Etat isomère de ^{99}Tc de période 6,6 heures. — Comme nous l'avons vu au chapitre premier, plusieurs données expérimentales permettent d'atteindre l'ordre de polarité d'une transition isomérique : relation liant la période à l'énergie, coefficient de conversion interne, rapport des coefficients de conversion dans les couches K et L.

Dans le cas de ^{99}Tc, la période est $2{,}37 \cdot 10^4$ secondes ($\log T = 4{,}37$) et l'énergie du photon émis 139 keV, d'après la classification obtenue par Berthelot (14) en portant log T en fonction de l'énergie du photon, le point relatif à ^{99}Tc$^\times$ se place sur une droite correspondant à une transition 2^4 polaire. Les coefficients de conversion interne sont alors élevés (9,2 pour la conversion interne électrique, 33 dans le cas magnétique), le nombre total des désintégrations aboutissant à l'état isomère de ^{99}Tc$^\times$ serait alors presque égal au nombre d'électrons de conversion de la raie de 139 keV : 10 o/o du nombre total de désintégrations (d'après nos mesures du rapport d'intensité de la raie de conversion au spectre β total de ^{99}Mo) en accord avec la valeur donnée par Katcoff (31).

Si α est le coefficient de conversion interne de la transition $^{99}\text{Tc}^\times \rightarrow {}^{99}\text{Tc}$, nous pouvons le calculer de façon approximative pour chacun des deux schémas en fonction, soit des intensités relatives des spectres partiels, soit de celles des γ émis.

Appelons S_1, S_2, S_3, S_4, N_K respectivement les intensités des spectres partiels 1, 2, 3, 4 et de la raie de conversion K, I_{139}, I_{745} les intensités des photons de 139 et 745 keV :

$$\frac{N_K}{I_{139}} = \alpha.$$

Dans le premier cas de décomposition on a : $\dfrac{N_K + I_{139}}{I_{745}} = \dfrac{S_1 + S_3}{S_2}$:

$$\frac{I_{139}}{I_{745}}(1 + \alpha) = \frac{S_1 + S_3}{S_2} \qquad \alpha = 1{,}6.$$

D'autre part, $N_K + I_{139} = S_1$:

$$N_K\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) = S_1 + S_3 \qquad \alpha = 0{,}15.$$

D'après le deuxième schéma de désintégration on a :

$$\frac{I_{139}}{I_{746}}(1 + \alpha) = \frac{S_2 + S_4}{S_3} \qquad \alpha = 0{,}45.$$

$$N_K\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) = S_2 + S_4 \qquad \alpha = 0{,}2.$$

Nous réunissons les valeurs des coefficients de conversion interne calculés pour une transition de 139 keV et un numéro atomique $Z = 43$ d'après les tables numériques de Rose et collaborateurs (α et β sont respectivement les coefficients de conversion interne électrique et magnétique, le chiffre des lignes indique l'ordre de polarité) et en regard les valeurs calculées d'après nos mesures.

	α	β	1er schéma	2e schéma
1	$4{,}3.10^{-2}$	$9{,}7.10^{-2}$		
2	$2{,}92.10^{-1}$	$7{,}2.10^{-1}$	α 1,6	α 0,45
3	1,62	5		
4	9,175	$3{,}3.10^{1}$	α 0,15	α 0,2
5	$5{,}27.10^{1}$	$2{,}25.10^{2}$		

Dans les deux cas et surtout dans le deuxième c'est avec un ordre de polarité 2 (électrique ou magnétique) que l'accord est le meilleur. Nous avons obtenu comme rapport des coefficients de conversion interne dans les couches K et L, $\frac{N_K}{N_L} = 9$, cas où l'on attribuait la raie large à une raie L seule, $\frac{N_K}{N_L} = 15$ si l'on suppose une raie L et une raie M. Pour calculer ce rapport de façon théorique pour l'énergie du photon et le numéro atomique $Z = 43$ de ^{99}Tc, nous avons utilisé dans le cas électrique les courbes de Hebb et Nelson (18), dans le cas magnétique celles de Lowen et Tralli (21) ; voici les valeurs trouvées :

	α_K/α_L	β_K/β_L
1	10,5	11,7
2	7,5	9,9
3	4,5	7
4	2,6	4,8
5	1,3	3

Les résultats expérimentaux indiquent une transition dipolaire électrique ou magnétique, ou quadrupolaire magnétique.

Comme nous l'avons déjà signalé, des désaccords assez importants étant apparus entre les valeurs des coefficients de conversion calculés approximativement et ceux calculés exactement par Rose et ses collaborateurs, il est probable que lorsqu'on possédera aussi les coefficients de conversion dans la couche L, on sera amené à modifier les valeurs du rapport N_K/N_L.

D'un point de vue expérimental, des mesures plus précises faites sur les raies de conversion peuvent difficilement modifier de façon importante la valeur du rapport que nous avons obtenu, des sources plus minces par exemple auraient plutôt tendance à diminuer l'absorption des électrons de conversion K plus mous. Nous avons pu faire la comparaison avec les raies de conversion K et L de ^{107}Ag pour lesquelles, en accord avec d'autres auteurs, nous avons trouvé un rapport $N_K/N_L = 1$. Il semble improbable que l'on puisse obtenir pour le rapport N_K/N_L relatif à ^{99}Tc la valeur 2,6 ou même 4,8 correspondant à une transition 2^4 polaire qu'indique la relation période-énergie.

Nos résultats expérimentaux nous conduisent à attribuer à la transition isomérique $^{99}Tc^{\times} \rightarrow {}^{99}Tc$ un ordre de polarité 2 magnétique ou un mélange de transitions électrique et magnétique, l'accord étant meilleur si l'on choisit le schéma de niveau (fig. 39*b*).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le spectromètre que nous avons construit s'est montré répondre aux conditions requises, nous permettant d'étudier avec une bonne précision les spectres β et les photons par leurs effets secondaires. Il nécessite cependant, comme cela était prévu, des sources radioactives très intenses. Nous avons pu mesurer l'énergie des γ les plus intenses émis par ^{76}As, 0,56 et 1,25 MeV, déterminer avec précision l'énergie du spectre β, $3{,}15 \pm 0{,}03$ MeV et décomposer le spectre total en quatre spectres partiels en établissant ainsi un schéma cohérent des niveaux d'énergie de ^{76}Se compte tenu des γ moins intenses mis en évidence par d'autres auteurs. Nous pouvons affirmer que ^{76}As n'émet pas de β^+ dans une proportion supérieure à 5 o/oo des β^-.

Dans l'étude de ^{99}Mo en équilibre avec $^{99}Tc^{\times}$, nous avons mesuré l'énergie des γ émis par Mo, 745, 780, 850 keV et indiqué un ordre de grandeur de leur intensité relative ; le spectre β émis par ^{99}Mo a une énergie maximum de $1\,250 \pm 15$ keV, il est sûrement complexe et peut être décomposé en quatre spectres partiels. $^{99}Tc^{\times}$ revient à son état fondamental par émission d'un photon de 139 ± 1 keV partiellement

converti, le coefficient de conversion α_K est compris entre 0,1 et 1 ; le rapport des coefficients de conversion α_K/α_L est de l'ordre de 10.

L'établissement des schémas de niveau déjà difficile dans un cas complexe comme celui de ^{76}Se l'est encore plus pour ^{99}Tc étant donné le faible écart séparant les niveaux d'énergie (émission d'un γ peu énergique et de 3 γ d'énergie voisine), impossibles à distinguer par une décomposition des spectres par la méthode des droites de Kurie. Des mesures de coïncidence associées à la méthode spectrométrique semblent seules pouvoir permettre d'établir pour ^{99}Tc un schéma de niveau.

Au cours de notre travail un désaccord nous est apparu entre les valeurs théoriques et la valeur expérimentale que nous avons trouvée pour le rapport des sections efficaces d'effet photoélectrique dans les couches K et L pour un γ de 140 keV.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ellis et Mott. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, A **141**, 502.
2. Fermi. — *Zeits. f. Physik*, 1934, 88, 161.
3. Konopinski. — *Rev. Mod. Phys.*, 1943, **15**, 209.
4. Gamow et Teller. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 895.
5. Konopinski et Uhlenbeck. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 308.
6. Marshak. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
7. Longmire et Brown. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 264 et 1102.
8. Kurie, Richardson et Paxton. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 368.
9. Langer, Moffat et Price. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1725.
10. Owen et Cook. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1726.
11. Shull, Braden et Slack. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 453.
12. Price et Langer. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 454 et 642.
13. Braden, Slack et Shull. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1964.
14. Berthelot. — *Ann. de Phys.*, 1944, **19**, 117.
15. Segré et Helmholz — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 271.
16. Dancoff et Morrison. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 122.
17. Hebb et Uhlenbeck. — *Physica*, 1938, **7**, 605.
18. Hebb et Nelson. — *Phys. Rev*, 1940, **58**, 486.
19. Drell. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 132.
20. Rose et col. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1883.
21. Tralli et Lowen. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 529 et 1949, **76**, 1541.
22. Von Weizacker. — *Naturwiss.*, 1936, **24**, 813.
23. Kahan. — *Journ. Phys. Rad.*, 1939 [7], **10**, 430.
24. Deutsch, Elliot et Evans. — *Rev. Scient. Inst.*, 1944, **15**, 178.
25. Siegbahn. — *Phil. Mag.*, 1946 [7], **37**, 162.
26. Hall. — *Rev. Mod. Phys*, 1936, **8**, 358.
27. White, Delsasso, Fox et Creutz. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 512.
28. Danysz. — *Le Radium*, 1913, **10**, 4.
29. Hubert. — *Journ. de Rech. du C. N. R. S.*, 1947, n° 3.

30. Surugue. — *Ann. de Phys.*, 1937, **8**, 484.
31. Arnoult. — *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, 318.
32. Langer et Cook. — *Rev. Scient. Inst.*, 1948, **19**, 257.
33. Witcher. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 32.
34. Swartholm et Siegbahn. — *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1946, n° 21, **33**.
35. Graf. — *Journ. Phys. et Rad.*, 1939, **10**, 513.
36. Wooster. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A **114**, 729.
37. Li. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1937, **33**, 164.
38. Lawson et Tyler. — *Rev. Scient. Inst.*, 1940, **11**, 6.
39. Owen. — *Rev. Scient. Instr.*, 1949, **20**, 916.
40. Fowler, Shreffler et Cork. — *Rev. Scient. Instr.*, 1949, **20**, 966.
41. Weil. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 167 et 1942, **62**, 229.
42. Mandeville. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 91.
43. Siegbahn. — *Ark. Fur. Mat. Astr. Fys.*, 1947, A **34**, n° 7.
44. Harteck, Knauer et Schaeffer. — *Naturwiss.*, 1937, **29**, 477. — *Zeits. f. Phys.*, 1938, **109**, 153.
45. Schaeffer et Harteck. — *Zeits. f. Phys.*, 1939, **113**, 287.
46. Yuasa — *Thèse doctorat*, 1944, Gauthiers-Villars.
47. Philipp et Rehbein. — *Zeits. f. Phys.*, 1943, **124**, 225.
48. Mitchell. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 347.
49. Scherb et Mandeville. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 418.
50. Miller et Curtis. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 983.
51. Wu, Havens et Rainwater. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1248.
52. Starke. — *Naturwiss.*, 1940, **28**, 17.
53. Sue. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1943, **40**, 17.
54. Marty, Laberrigue et Langevin. — *C. R. Acad. des Sciences*, 1949, **228**, 1722.
55 Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 435.
56. Waffler et Hirzel. — *Helv. Phys. Acta*, 1948, **21**, 204.
57. Hahn et Strassman. — *Naturwiss.*, 1939, **27**, 451.
58. Seaborg et Segré. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 808.
59. Kalbfell. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 543.
60. Ketelle et Ruch. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 565.
61. Katcoff — Plut. Project cité par *Rev. Mod. Phys.*, 1946, **18**, 513.
62. Mandeville. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 848.
63. Schwartz. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 212.
64. Cork, Keller et Stoddard. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 575.
65. M. Siegbahn — Spektroskopie der Röentgenstrahlen.
66. Marty. — *C. R Acad. des Sciences*, 1950, **230**, 1278.
67. Amaldi et col. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **149**, 522.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1304, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2388. — 7-1951.

L'AIMANTATION DES ACIERS DANS LES CHAMPS MAGNÉTIQUES FAIBLES : EFFETS DU TEMPS, DES TENSIONS, DES CHOCS, DES CHAMPS MAGNÉTIQUES TRANSVERSAUX [1]

Par M. Louis LLIBOUTRY

SOMMAIRE. — Après avoir rappelé brièvement les lois de Rayleigh et l'explication qu'en a donnée Néel, on signale que, moyennant un léger changement des constantes, elles restent à peu près valables jusqu'à près de la moitié du champ coercitif, mais qu'alors apparaît un phénomène nouveau, la reptation du cycle de champ, dont on étudie les lois (§§ 1-5).

On vérifie ensuite quelques conséquences de la théorie du traînage magnétique élaborée par Néel, et l'on indique un procédé commode pour mesurer la constante S qui s'y introduit. L'étude de ce procédé conduit à compléter un calcul de Néel en tenant compte du fait que le volume v des discontinuités de Barkhausen n'est pas uniforme. L'expérience semble militer en faveur de la loi en $v^{-\frac{1}{2}}$ pour S prévue par cet auteur (§§ 6-9).

Dans la troisième partie on étudie l'effet magnétique des tensions, en distinguant soigneusement les différentes aimantations que l'on peut observer pour de mêmes valeurs de la tension et du champ (§§ 10-19). On étend à ces divers cas le calcul de Brown basé sur les lois de Rayleigh, et on le complète en tenant compte des variations des constantes avec la tension. On peut ainsi expliquer la dissymétrie traction-compression, que ne prévoit pas Brown. On signale que les effets d'une tension sont modifiés par la reptation trouvée au début, et par le traînage magnétique (§§ 20-23).

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 7 juin 1950 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble.

lication périodique éditée avec le concours
Centre national de la Recherche scientifique.

On étudie ensuite l'effet de chocs, dans un cas où l'étude mécanique peut être entièrement faite, et on le compare à l'effet de compressions lentes. Dans les champs très faibles les résultats sont les mêmes avec une grande précision, si l'on tient compte des courants de Foucault. L'effet de ces courants n'est d'ailleurs pas donné par la théorie classique, car il s'agit de phénomènes irréversibles (§§ 24-29). On signale l'influence considérable du traînage sur l'effet des chocs faibles, influence qui ne peut s'expliquer avec la théorie de Brown seule (§ 30).

On étudie enfin l'action d'un champ magnétique transversal, théoriquement et expérimentalement. On définit à ce propos une nouvelle aimantation « anhystérétique », distincte de l'aimantation idéale : l'aimantation après saturation transversale (§§ 31-37).

Quelques calculs annexes d'un intérêt général complètent ce travail.

Introduction

Dans ce travail, effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal à Grenoble sous la direction du professeur Néel, j'ai cherché à clarifier les phénomènes complexes et mal connus grâce auxquels l'aimantation d'un corps ferromagnétique dans un champ faible peut prendre à peu près n'importe quelle valeur. Deux fils conducteurs rendent actuellement cette étude possible : la théorie des lois de Rayleigh et celle du traînage magnétique, développées toutes deux par le professeur Néel.

PREMIÈRE PARTIE

LES LOIS DE LORD RAYLEIGH ET LEURS LIMITES DE VALIDITÉ

Je me propose d'étudier l'aimantation des fers et des aciers dans les champs magnétiques *faibles*, disons pour fixer les idées inférieurs à la moitié de leur champ coercitif, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du champ terrestre. Lorsque le champ magnétique est *très faible*, inférieur au vingtième du champ coercitif par exemple, l'intensité d'aimantation est liée au champ magnétique par des lois expérimentales solidement établies, découvertes en 1887 par Lord Rayleigh (1), et que je vais d'abord rappeler. Nous examinerons ensuite les écarts qui apparaissent dans des champs moins faibles.

1. Enoncé des lois de Lord Rayleigh. — 1° Un corps désaimanté placé dans un champ magnétique très faible prend une aimantation qui est une fonction quadratique du champ :

$$J = \chi H + RH^2. \qquad (H > 0)$$

Les constantes χ (susceptibilité initiale) et R (constante de Rayleigh) dépendent de la façon dont le corps a été désaimanté (Ewing (25)). Je reviendrai plus loin sur ce phénomène. Pour le moment je supposerai que le corps a été désaimanté dans un champ magnétique alternatif dont l'amplitude décroît lentement jusqu'à la valeur nulle.

2° (Enoncé de W. F. Brown (65)). Une variation ΔH du champ magnétique, de sens inverse à la variation qui l'a immédiatement précédé, entraîne une variation de l'aimantation de même signe que ΔH et de valeur absolue :

$$|\Delta J| = \chi |\Delta H| + \frac{R}{2} |\Delta H|^2.$$

Cette loi n'est valable que tant que le champ reste à l'intérieur de l'intervalle $(-H_m, +H_m)$, H_m étant la valeur absolue maximum qu'a prise le champ depuis la dernière désaimantation.

Portons le champ en abscisse, l'aimantation en ordonnée, et traçons les deux demi-paraboles qui constituent la courbe de première aimantation :

$$J = \chi H + RH^2 \qquad (H > 0)$$
$$J = \chi H - RH^2. \qquad (H < 0)$$

Si, partant d'un point de cette courbe d'abscisse H_m, on fait osciller le champ entre deux valeurs $+H_m$ et $-H_m$, le point (H, J) décrit un *cycle de Rayleigh*, formé de deux arcs de parabole symétriques par rapport à l'origine. Pour le dessiner on tracera un parallélogramme circonscrit au cycle (deux côtés de pente χ et deux sommets sur l'axe des J), puis un hexagone circonscrit (on réunit les milieux des côtés : ce sont les tangentes aux points représentant la rémanence). Sur la figure 1, on a ainsi tracé deux tels cycles, AB et A'B'.

Si maintenant à partir de C, atteint par valeurs décroissantes du champ, on fait croître le champ, on décrit l'arc de parabole CB, qui se déduit par translation du cycle de Rayleigh A'B'.

Arrêtons-nous en D. Cet état peut être également obtenu en faisant décroître le champ depuis B_1 sur la courbe de première aimantation. Mais alors, le champ augmentant, on ne décrit pas DB mais bien DB_1, avec une pente χ au départ. *L'état magnétique du corps et son aimantabilité ne sont donc pas déterminés par les seules valeurs du champ et de l'intensité d'aimantation : il faut connaître toute son histoire depuis la dernière désaimantation.*

Ce caractère essentiel de l'aimantation va constamment apparaître au cours de notre étude ; nous voyons qu'il est déjà inclus dans les classiques lois de Rayleigh.

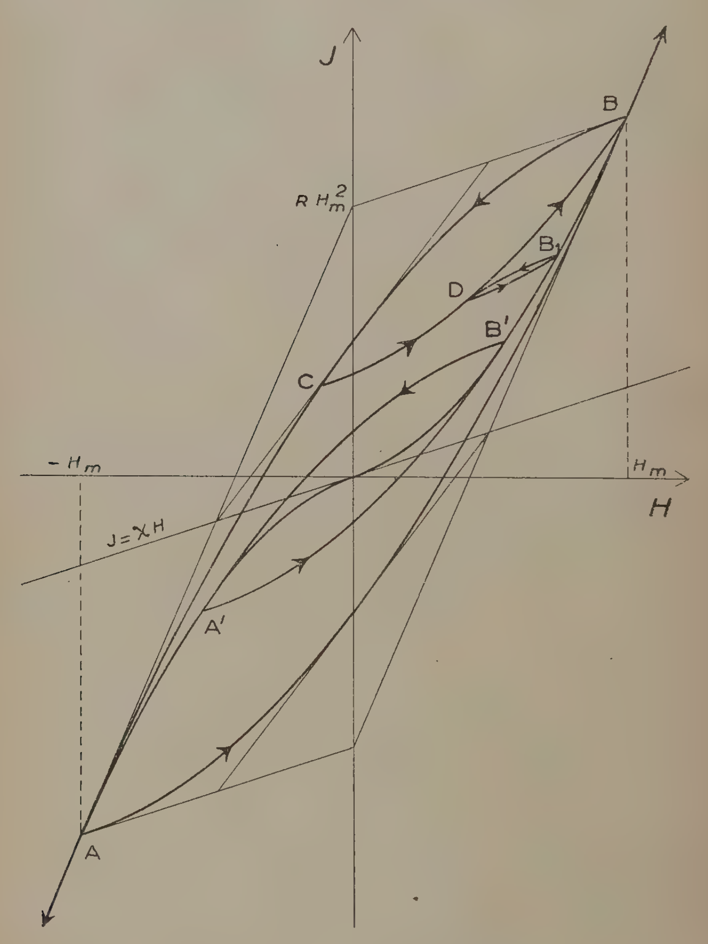


Fig. 1. — Lois de Lord Rayleigh.

2. Théorie des lois de Rayleigh. — *a*) Le mécanisme de l'aimantation. — Si la valeur de l'intensité d'aimantation ne suffit pas à caractériser l'état magnétique d'un corps, c'est qu'elle est une grandeur statistique. Il est établi aujourd'hui que tout corps ferromagnétique se divise spontanément en un très grand nombre de petites régions, les domaines élémentaires de Weiss, chacune aimantée à saturation

dans une direction déterminée. Lorsque le corps est dit désaimanté, à notre échelle macroscopique, c'est que les aimantations de tous ces domaines se compensent par effet statistique.

Si l'on soumet ce corps à un champ magnétique croissant, deux processus d'aimantation surviennent :

1° Agrandissement de certains domaines aux dépens de leurs voisins par *déplacement des parois* qui les séparent (parois de Bloch).

2° *Rotation de l'aimantation spontanée* pour l'amener dans la direction du champ imposé.

Ces processus peuvent être tous les deux soit réversibles, soit irréversibles. En général mécanismes réversibles et mécanismes irréversibles se produisent simultanément.

Les microcristaux constituant le fer et les aciers sont fortement anisotropes vis-à-vis des propriétés magnétiques. Aussi la rotation de l'aimantation spontanée y est-elle beaucoup plus difficile que les déplacements de parois, et ne joue pas encore dans les champs faibles où je me limite ici. Il faut donc rendre compte de tous les phénomènes observés par les déplacements de parois.

b) Exposé élémentaire de la théorie de L. Néel. — Grâce aux travaux de L. Néel (2, 3), nous avons aujourd'hui des lois de Rayleigh une explication claire, que je vais rappeler brièvement.

Considérons une paroi séparant deux domaines ferromagnétiques dont les vecteurs aimantation sont respectivement $\vec{I}$ et $\vec{J}$. L'action du champ magnétique $\vec{H}$ équivaut à une pression hydrostatique $V = (\vec{I} - \vec{J}).\vec{H}$ qui tend à déplacer la paroi, lorsque H est positif, dans le sens des abscisses croissantes, par exemple. Nous supposerons que la paroi est plane et sa position déterminée par un seul paramètre : x.

Or, l'aimantation spontanée dans un domaine n'est pas absolument uniforme : les tensions internes provoquent des fluctuations locales de direction ; les inégalités de concentration, les inclusions de corps non ferromagnétiques (cémentite par exemple), les cavités, provoquent des fluctuations locales d'intensité. Par suite de ces fluctuations la divergence du vecteur aimantation n'est plus nulle, il apparaît des charges magnétiques. Il existe donc une énergie potentielle W qui fluctue autour d'une valeur moyenne suivant la position de la paroi, ou si l'on préfère une pression résistante $\frac{1}{S}\frac{dW}{dx}$ (S = surface de la paroi). J'appellerai cette résistance l'*opposition* : c'est le gradient de la « fonction caractéristique » $\frac{W}{S}$ de Néel.

L'opposition est une fonction parfaitement définie de l'abscisse, ne dépendant pas du sens de déplacement de la paroi (comme ce serait le cas pour un frottement solide). Portons alors sur deux axes rectan-

gulaires les déplacements *x vers le haut,* et l'opposition vers la droite (fig. 2*a*). On obtient une courbe sinueuse fluctuant de part et d'autre de ox. Néel l'assimile à une ligne brisée $A_1A_2A_3\ldots$ dont les côtés ont une projection uniforme $2l$ sur l'axe des x et les ordonnées des sommets sont réparties au hasard autour d'une valeur moyenne nulle.

Supposons que le champ magnétique ait la valeur H_1, à laquelle correspond une pression fictive V_1. La paroi occupe alors une position telle que :

$$V_1 = \frac{1}{S}\frac{dW}{dx}. \tag{1}$$

De plus, pour que l'équilibre soit stable, il faut que :

$$\frac{1}{S}\frac{d^2W}{dx^2} > 0. \tag{2}$$

Le point représentatif est donc toujours placé sur les côtés de pente positive, soit en M sur notre schéma.

Si maintenant le champ croît en valeur algébrique, le point représentatif vient de M en A_2, l'égalité (1) restant continuellement satisfaite (le mouvement de la paroi est réversible). Puis il saute de A_2 en N : la paroi se déplace irréversiblement (Pour des champs plus forts, ces sauts prennent une très grande amplitude : ce ne sont autre chose que les fameux sauts de Barkhausen étudiés par Sixtus et Tonks (3 *bis*), Preisach (33), ...). Puis, de N en A_4, mouvement réversible... Finalement, si le champ décrit un petit cycle entre les deux valeurs H_1 et H_2, le point représentatif décrit un cycle tel que $MA_2NA_4PQA_7A_6A_5RM$. Comme les déplacements de la paroi entraînent une variation d'aimantation globale du corps proportionnelle, le cycle d'hystérésis ainsi décrit est tout simplement un cycle d'hystérésis dans le plan (J, H) ramené à des unités convenables. Le cycle d'hystérésis du corps résulte de la superposition d'un très grand nombre de tels cycles partiels.

On conçoit que la variation réversible d'aimantation, correspondant à tous les segments tels que MA_2, NA_4, ... soit proportionnelle à la variation du champ. Quant à la partie irréversible, sa valeur est proportionnelle au nombre de sauts tels que A_2N, A_4P, ..., qui est proportionnelle à H, et à la longueur de ces sauts, également proportionnelle à H, donc à H^2.

Pour développer rigoureusement cette analyse, Néel décompose ces cycles d'hystérésis partiels en cycles fictifs élémentaires plus simples. Ceux de ces cycles fictifs auxquels correspondent des termes irréversibles dans l'aimantation sont, au second ordre près, des cycles rectangulaires de hauteur fixe $2l$ et dont les branches verticales ont pour équation $H = a$ et $H = b$ $(a > b)$. Pour l'ensemble du corps, a et b se trouvent répartis avec une densité uniforme autour de la valeur 0.

C'était là le point de départ de la théorie de Weiss et Freudenreich (3 *ter*) reprise par Preisach (4) et Kondorsky (5), mais ils voyaient dans ces cycles des cycles d'hystérésis réels de domaines élémentaires à contours invariables.

Dans le demi-plan (a, b) $(a > b)$ [1], chacun de ces cycles fictifs est représenté par un point. Dans les figures 2*b*, 2*c*, 2*d*, 2*e* j'ai marqué

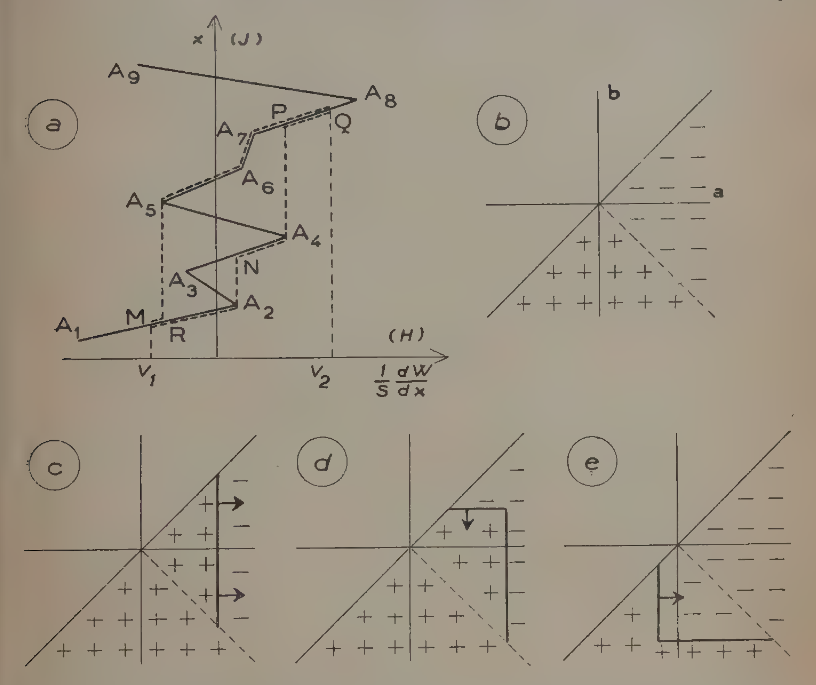


Fig. 2. — Théorie des lois de Rayleigh : (*a*) Cycle d'hystérésis élémentaire. (*b*) Corps désaimanté par un champ alternatif décroissant. (*c*) Première aimantation. (*d*) Branche descendante d'un cycle de Rayleigh. (*e*) Branche montante d'un cycle de Rayleigh.

des + ou des — sur les régions du plan (a, b) où l'aimantation est $\vec{I}$ ou $\vec{J}$. Ces figures me dispenseront de longues explications. En remarquant avec Néel qu'après une désaimantation par un champ alternatif décroissant la paroi est d'un côté si $a + b > 0$, de l'autre si $a + b < 0$ (ce qui est figuré en 2*b*), on retrouve les coefficients du terme irréversible en H^2 :

+ R pour la courbe de première aimantation (fig. 2*c*) ;

(1) L'autre demi-plan correspond à des cycles réversibles.

$-\frac{R}{2}$ pour la branche descendante d'un cycle de Rayleigh (fig. 2*d*) ;

$+\frac{R}{2}$ pour la branche montante (fig. 2*e*).

Pour poursuivre l'analyse il faut admettre une certaine loi de distribution des points A_1, A_2, A_3, ..., autour de l'axe ox, par exemple celle de Gauss. D'autre part, on se limitera aux champs très faibles (ce que fait Néel dès le début de son mémoire) ; les cycles ayant plus de quatre sommets jouent alors un rôle négligeable dans l'aimantation. Néel trouve ainsi pour valeur de la première aimantation :

$$J = \frac{3l}{L} J_s \left(0{,}27 \frac{J_s H}{P_0} + 0{,}16 \frac{J_s^2 H^2}{P_0^2} \right).$$

Dans cette formule J_s est l'aimantation à saturation, P_0 la valeur moyenne de l'opposition. L est la longueur moyenne parcourue par une paroi lors d'un retournement de l'aimantation, soit, comme les domaines ont la forme de feuillets empilés d'aimantation alternativement $\vec{I}$ et $\vec{J}$ (6), la moitié de l'épaisseur d'un tel feuillet.

3. Applications nouvelles des lois de Rayleigh. — *a*) Extension de la théorie au cas de tensions et a l'étude du traînage magnétique. — Jusqu'à présent j'ai supposé que la pression hydrostatique fictive agissant sur les parois de Bloch provenait seulement du champ magnétique. Mais les tensions provoquent également une pression fictive, qui vaut s'il s'agit de fer ((7), p. 145, 148) :

$$\frac{3}{2} \sigma\lambda_{100}[\cos^2 (I,H) - \cos^2 (J,H)]$$

(σ = tension, λ_{100} = magnétostriction à saturation le long d'un axe de facile aimantation (100), sens positif : celui qui s'éloigne du domaine d'aimantation $\vec{I}$).

On peut donc calculer l'effet d'une tension sur le polycristal à partir des lois de Rayleigh, à condition de faire des hypothèses sur la distribution de $\vec{I}$ et de $\vec{J}$, et sur l'importance relative des différents types de parois. C'est ce qu'a fait W. F. Brown dans un très récent mémoire (65).

D'autres termes peuvent encore s'ajouter aux pressions fictives indiquées, notamment un champ magnétique dû aux fluctuations thermiques (Néel) et auquel il faut attribuer, du moins en partie, les phénomènes de traînage. J'y reviendrai dans la deuxième partie de ce travail.

b) Mécanismes ne relevant pas de cette théorie. — Nous verrons toutefois que l'action des tensions ne se laisse pas entièrement

expliquer par cette assimilation à un champ magnétique. C'est qu'une paroi peut se déplacer par un mécanisme tout différent : au lieu d'être la pression fictive V qui varie, c'est l'opposition $\frac{1}{S}\frac{dW}{dx}$ qui peut varier parce qu'un deuxième agent physique (tension, choc, et aussi élévation de température) la modifie.

4. Ecarts aux lois de Rayleigh dans des champs moins faibles. — *a*) Validité de la première loi de Rayleigh, avec des constantes un peu différentes. — Les champs très faibles considérés par Lord Rayleigh et les tensions qui leur sont équivalentes n'ont pas une grande importance pratique : le champ terrestre omniprésent est à lui seul bien plus fort ; des tensions de l'ordre du kilogramme/millimètre carré correspondent (pour un certain type de parois : cf. § 12, *b*) à des champs de l'ordre du gauss. Il est donc intéressant de voir si l'on peut étendre les lois de Rayleigh à des champs plus forts.

Considérons par exemple un acier extra-doux de champ coercitif 1,70

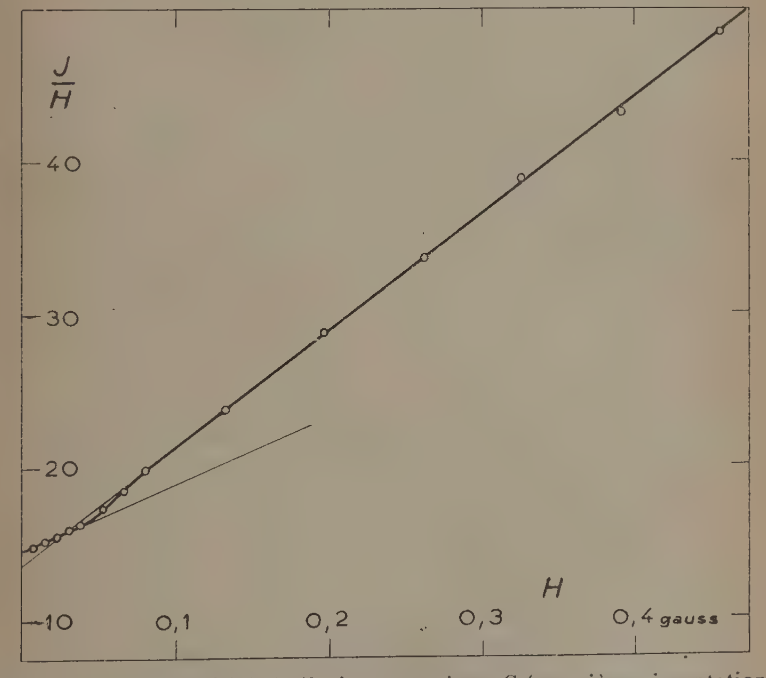


Fig. 3. — Susceptibilité de l'acier extra-doux C (première aimantation).

(échantillon C de mon étude). J'ai porté sur la figure 3 la susceptibilité J/H en fonction du champ H. La loi linéaire :

$$\frac{J}{H} = \chi + RH$$

n'est observée que jusque vers 0,03 gauss ($\chi = 14,6$; $R = 43$). Mais entre 0,06 et 0,80 gauss apparaît une nouvelle loi linéaire, avec $\chi = 13,6$; $R = 76,5$. *La première loi de Rayleigh est donc à nouveau valable.*

Il en est de même pour tous les échantillons d'acier que j'ai étudiés (cf. fig. 13, 17). Le phénomène semble tout à fait général, comme il ressort des courbes données par Montalenti (8).

b) Validité approchée de la deuxième loi. — Récemment Kondorsky a énoncé la loi suivante (5), vérifiée expérimentalement par Popzov et Tchernikova sur des corps ferromagnétiques doux (9) :

Tant que le champ magnétique reste inférieur à une limite H_L (qui est de l'ordre de grandeur du champ coercitif), l'aimantation I après une diminution de champ est, si $I = F(H)$ est l'équation de la première aimantation et $I_m = F(H_m)$ la valeur maxima atteinte par I :

$$I = I_m - 2F\left(\frac{H_m - H}{2}\right).$$

Si la première loi de Rayleigh est vérifiée (F = fonction quadratique du champ), on retrouve la deuxième loi de Rayleigh. Or j'ai constaté avec l'acier C et dans les mêmes limites de champ que précédemment que l'aimantation rémanente variait comme le carré de H_m : $J_r/H_m^2 = 32 \pm 1$. La deuxième loi de Rayleigh donnerait : $J_r/H_m^2 = R/2 = 38$, et n'est donc valable qu'en première approximation.

Le désaccord doit pouvoir s'expliquer par le traînage magnétique, dont l'effet, nous verrons, équivaut à augmenter H_m d'une part, et à diminuer J_r d'autre part.

c) La reptation des cycles de champ. — Dans le domaine de Rayleigh, *lorsqu'un ferromagnétique a été désaimanté par un champ alternatif décroissant*, la fixation du cycle d'hystérésis est immédiate. J'entends plus précisément par là que, si H_m et J_m sont le champ magnétique maximum depuis la dernière désaimantation et l'aimantation correspondante, et si l'on donne au champ magnétique n'importe quelles valeurs inférieures à H_m en valeur absolue, en redonnant au champ la valeur H_m, l'aimantation reprend la valeur J_m.

Dans les champs qui ne sont plus très faibles il n'en est rien, comme le montre l'expérience suivante :

Dans l'acier doux C désaimanté par un champ alternatif décroissant j'établis un champ $h = 0,655$, et le maintiens 3 minutes pour que les

phénomènes de traînage deviennent négligeables (la variation d'aimantation tombe à 0,01 uem. par minute). La première loi de Rayleigh est encore pleinement valable et l'aimantation prend la valeur :

$$J(h) = \chi h + Rh^2 = 4{,}8 + 32{,}8 = 37{,}6.$$

Je supprime le champ : l'aimantation rémanente est 16,0, soit sensiblement $Rh^2/2$. Je rétablis h puis le supprime à nouveau : l'aimantation rémanente n'est plus 16,0 mais 16,96 et a donc augmenté de 6 o/o. (L'ensemble de ces trois dernières opérations n'a pris que quelques secondes. Le traînage résiduel n'entre donc pas en ligne de compte).

En appliquant et supprimant $n + 1$ fois le champ h, la variation totale de l'aimantation $J(h)$ est $\Delta J_n(h) = J_n(h) - J_0(h)$, et la variation totale de l'aimantation rémanente $J(o)$ est $\Delta J_n(o) = J_n(o) - J_0(o)$.

n	1	2	3	4	5	6	8	10	20	40
$\Delta J_n(h)$	0,53	0,98	1,23	1,44	1,55	1,69	1,87	2,00	2,36	2,60
$\Delta J_n(o)$ . . .	0,96	1,53	1,78	2,00	2,21	2,32	2,50	2,68	3,04	3,28

Le cycle d'hystérésis aimantation-champ ne se ferme donc pas et se déplace progressivement dans le sens des aimantations croissantes. Reprenant l'expression imagée de Bouasse, qui a étudié un phénomène analogue pour l'hystérésis aimantation-torsion (28), j'appellerai cette fixation particulière du cycle une « reptation », et dirai qu'il y a reptation du cycle aimantation-champ magnétique, ou plus simplement *reptation du cycle de champ*.

5. Etude de la reptation des cycles de champ. — J'étudierai le phénomène dans le cas plus général où le champ, au lieu de varier entre o et h, varie entre H et $H + h$. Je désignerai par j_0 la variation d'aimantation lors du premier cycle de champ, variation dont les lois de Rayleigh rendent compte :

$$j_0 = R(H + h)^2 - RH^2 - \frac{1}{2} Rh^2 = 2Rh\left(H + \frac{h}{4}\right).$$

a) Loi de l'accroissement de l'aimantation en fonction du nombre $n + 1$ de cycles. — Mes mesures au fluxmètre, malgré toutes les précautions prises pour annuler et compenser sa dérive (cf. § 13), sont de moins en moins précises à mesure que le nombre de cycles croît et n'ont plus de valeur au delà d'une quarantaine de cycles.

Comment savoir alors si la suite ci-dessus est convergente et le cas échéant atteindre cette limite ?

Heureusement pour ces 40 premiers cycles la variation d'aimantation à la suite de n cycles de champ (non compris le premier), soit ΔJ_n, suit remarquablement bien une loi empirique établie par

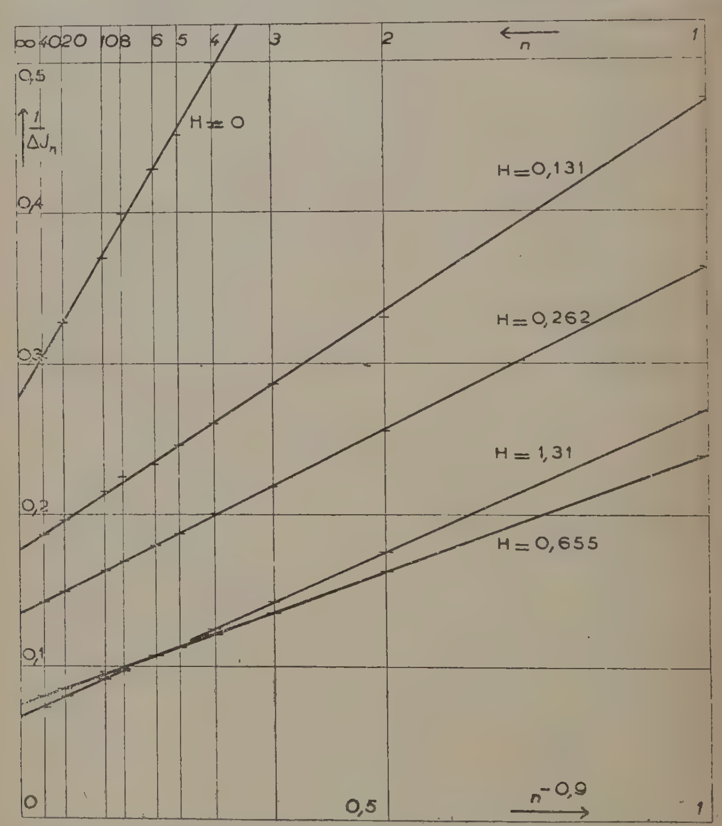


Fig. 4. — Reptation des cycles de champ. Extrapolation à l'aide de la formule empirique d'Ascoli (Amplitude des cycles : $h = 0{,}655$ gauss).

Ascoli pour l'action de chocs successifs sur l'aimantation rémanente (69) (ce qui semble indiquer que les deux phénomènes ont même cause) :

$$\Delta J_n = \frac{B}{1 + Kn^{-0,9}}.$$

Sur la figure 4 j'ai porté $n^{-0,9}$ en abscisse et $1/\Delta J_n$ en ordonnée : les points sont très convenablement alignés sur des droites, aussi l'extra-

polation à n infini est aisée. Bien que sa valeur logique soit discutable (cf. § 24), nous pouvons admettre qu'elle nous renseigne exactement sur l'effet de quelques milliers de cycles, ce qui est pratiquement pour nous l'infini.

Le rapport $\Delta J_1/\Delta J_\infty = 1/(1 + K)$ est de l'ordre de 1/3, et donc K de l'ordre de 2.

b) Etude de la reptation en fonction du champ de base H. — Pour une amplitude des cycles h donnée, la reptation totale ΔJ_∞ croît avec H, à peu près proportionnellement à la variation d'aimantation « classique » j_0, tant qu'on est dans le domaine des champs faibles. Puis, après être passé par un maximum, elle se met à décroître.

Ainsi pour $h = 0{,}655$ gauss :

H	0	0,131	0,262	0,393	0,655	1,310	1,965
J	0	3,1	8,8	17,3	43	148	290
j_0	16,0	29,8	42,9	56,8	80,7	121,5	127
ΔJ_1	0,96	2,10	2,74	3,42	4,18	3,72	3,24
ΔJ_∞	3,6	5,6	7,4	11,8	13,5	15,2	11,9
$\Delta J_1/j_0$	0,060	0,070	0,064	0,060	0,052	0,031	0,025
$\Delta J_\infty/j_0$	0,22	0,19	0,17	0,21	0,17	0,13	0,09

c) Etude de la reptation en fonction de l'amplitude h des cycles. — Cette valeur relative $\Delta J_\infty/j_0$ de la reptation dépend de l'amplitude h des cycles. Pour des champs faibles j'ai trouvé qu'elle est sensiblement proportionnelle à h, et donc la reptation, en valeur absolue, proportionnelle à $h^2\left(H + \frac{h}{4}\right)$. Cela explique que le phénomène soit négligeable dans les champs très faibles auxquels se bornait Lord Rayleigh.

Pour des cycles de champ de plus en plus grands, la reptation passe par un maximum pour des amplitudes h de l'ordre de grandeur du champ coercitif puis décroît.

d) Essai d'explication. — Il est clair que le schéma de Preisach-Néel qui rend compte des lois de Rayleigh ne peut pas rendre compte de la reptation. Il faut admettre des interactions entre les domaines fictifs élémentaires magnétiquement définis par a et b.

Probablement, comme l'admet Kondorsky dans le cas de cycles de tension (43), certains domaines de Weiss disparaissent peu à peu irréversiblement, ce qui entraîne une refonte complète de la division en domaines élémentaires de la substance, ou, comme il dit, une

nouvelle « texture magnétique ». En effet tant que les champs restent très faibles les parois sont dans des trous de potentiel dont elles ne peuvent s'échapper (domaines CB_nA de Néel ; cf. § 2). Mais pour des champs plus forts, ces trous perdent de leur individualité et de grands déplacements de parois (sauts de Barkhausen) apparaissent (Cf. l'étude de Montalenti (8)).

Deux expériences simples consolident cette hypothèse :

On sait que les tensions n'agissent que sur les parois à 90° (Cf. § 12). Or, j'ai observé l'effet d'une tension sous un champ constant donné, sur la première aimantation d'une part, et sur l'aimantation après reptation d'autre part. Dans le cas d'une compression l'effet est à peu près le même, que la reptation ait eu lieu ou non, mais *dans le cas d'une traction l'effet est moindre lorsque la reptation a eu lieu* (de 8 à 20 o/o en moins). La reptation a donc dans ce cas modifié le nombre de parois à 90°, ce qui s'expliquerait par la disparition de certains domaines de Weiss.

D'autre part je n'ai pas observé de reptation appréciable à partir de l'aimantation idéale (cf. aussi § 19*c*). Il semble en effet impossible que certains domaines élémentaires existant dans l'état d'aimantation idéale, obtenue avec des cycles de champ de toutes les amplitudes, puissent disparaître lors de nouveaux cycles de champ.

DEUXIÈME PARTIE

LE TRAINAGE MAGNÉTIQUE

6. Les différents types de traînage. — On appelle traînage (ou viscosité) magnétique toute variation d'aimantation se produisant après que le champ magnétique effectif à l'intérieur de la substance ait cessé de varier. L'étude en est difficile et complexe, en particulier à cause des courants induits qui allongent la durée de variation de ce champ, au point que son existence même a été mise en doute (10 à 13).

Toutefois le *fer ex-carbonyle* présente un traînage intense et incontestable, étudié par Mitkevitch (14), Richter (15), etc... L'explication définitive semble en avoir été donnée par Snoek (16) : il y a diffusion progressive d'une impureté (des atomes de carbone ou d'azote) à l'intérieur des parois de Bloch. Ce traînage sera lié à l'*aimantation réversible* et obéira au « principe de superposition ». Il décroît exponentiellement avec le temps.

Un autre type de traînage, etudié par L. Néel (17) rend compte des expériences de Thellier et de Nagata sur les *terres cuites* et autres

substances similaires (18, 19), relatives à l'aimantation qu'elles acquièrent lors d'un refroidissement dans un champ magnétique. L'aimantation de ces corps est due à des grains très fins de magnétite (< 300 Å) à l'intérieur desquels ne peuvent exister de parois. Les variations d'aimantation globale se font donc par rotation de l'aimantation des grains. Néel montre que, sous l'effet des fluctuations de la forme des grains, une *rotation irréversible* spontanée de leur aimantation peut avoir lieu avec une constante de temps τ_0. Ces τ_0 sont largement distribués dans l'échelle des durées et, par intégration, il en résulte un traînage proportionnel au logarithme du temps.

Un traînage également proportionnel à $\log t$ existe dans les *déplacements irréversibles de parois*. Il a permis à Néel de rendre compte du « terme de Jordan » des pertes énergétiques dans un champ alternatif. On peut le ramener formellement au cas précédent en considérant les grains fictifs qui correspondent aux cycles fictifs élémentaires du § 2. Cependant, d'après Néel l'origine en est différente (20) : il provient des fluctuations du champ magnétique interne, causées par les oscillations de l'aimantation spontanée autour de sa direction moyenne.

C'est ce traînage qui va nous intéresser dans le cas présent.

7. Incidences du traînage sur les lois de Rayleigh. — Si nous reprenons la représentation des domaines fictifs élémentaires dans le plan (a, b), en quoi ce traînage va-t-il modifier notre schéma ?

Comme le montre Néel dans son mémoire, la largeur $a - b$ des cycles fictifs va diminuer au cours du temps. Par conséquent tous ceux voisins de la bissectrice $a - b = 0$ ne donneront plus de termes irréversibles, et il faut limiter le demi-plan par une parallèle à cette bissectrice (fig. 5). Il en résultera que l'aimantation rémanente sera inférieure à sa valeur théorique $RH^2/2$. C'est ce que j'ai signalé au § 4.

D'autre part, après l'établissement d'un champ H, des domaines au delà de la droite $a = H$ vont changer d'aimantation. Plus exactement tout se passe, après avoir appliqué un champ H pendant un temps t, comme si on avait superposé au champ H un champ supplémentaire $S(Q' + \log t)$, où S et Q' sont des quantités indépendantes de t et de H. Ce changement d'aimantation affectera donc tous les domaines fictifs d'une bande de largeur uniforme, hachurée dans la figure 5*a*.

Le trainage après une première aimantation doit donc être proportionnel au champ. C'est ce que j'ai trouvé expérimentalement (cf. § suivant), corroborant les résultats d'Ewing (25) et des résultats récents inédits de J.-C. Barbier.

Lorsqu'on supprime le champ, le changement d'aimantation va de même affecter, au delà de la droite $b = 0$, les cycles d'une bande, de

même largeur pour une durée donnée que précédemment (fig. 5*b*). Nous en déduisons ce résultat remarquable que l'expérience confirme (cf. § 8) : *le traînage à la rémanence est la moitié du traînage dans le champ maximum correspondant* (sur la courbe de première aimantation).

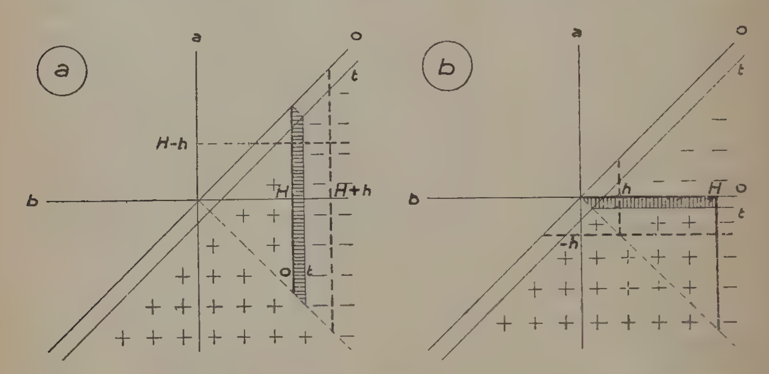


Fig. 5. — Théorie des lois de Rayleigh, compte tenu du traînage : (*a*) Première aimantation. (*b*) Rémanence.

8. Un nouveau procédé expérimental d'étude du traînage. — Les auteurs qui ont effectué des mesures expérimentales directes du traînage ont mesuré jusqu'ici soit l'aimantation totale au magnétomètre ou, par retournement de l'aimantation, au balistique (Ewing, Richter), soit directement le traînage, grâce à un fluxmètre ou à un galvanomètre suramorti (Mitkevitch). Le premier procédé est trop peu sensible pour les aciers, le second trop peu précis à cause de la dérive du fluxmètre. Aussi ai-je utilisé un procédé intermédiaire.

Un temps t après l'établissement d'un champ H positif (temps variable, mais toujours suffisamment long pour que les courants induits, qui s'amortissent exponentiellement, soient devenus négligeables), je branche le circuit de mesure sur un galvanomètre suramorti et donne au champ extérieur un accroissement h, petit devant H. Le galvanomètre suramorti mesure la variation d'aimantation qui a lieu pendant toute la durée t' de son déplacement (cf. appendice I). Cette durée, sensiblement constante et de l'ordre de la seconde, est suffisante pour que les courants induits soient devenus négligeables [1]. L'expérience montre que si h est *positif*, la variation corres-

[1] Leur constante de temps est (cf. appendice III, § 1) :

$$T = \frac{\pi\mu D^2}{\rho c_1^2} = \frac{\pi . 140 . 3^2}{11\,000 . (2{,}405)^2} = \frac{1}{16} \text{ sec.}$$

pondante j de l'aimantation est une *fonction décroissante du temps* t, tandis que si h est *négatif*, j est *indépendant de t*.

Même dissymétrie à la rémanence : j'établis un champ H positif pendant un temps fixe (15 sec. dans mes expériences), je le supprime puis, un temps t après, établis un petit champ h. Si h est *négatif*, la diminution correspondante j de l'aimantation est une *fonction décroissante de t*, tandis que si h est *positif* j est indépendant de t.

Ainsi pour un acier mi-dur (échantillon A) de caractéristiques magnétiques :

$$H_c = 5,3 \qquad \chi = 7,7 \qquad R = 5,3$$

à la rémanence après $H = 0,69$ ($J_r = 1,2$), un champ négatif $h = -0,0114$ établi un temps t après la suppression de H provoque les variations suivantes de l'aimantation :

t (mn).	0,125	0,25	0,50	1	2	4	16	128
j (u e. m.).	0,1186	0,1170	0,1153	0,1139	0,1124	0,1105	0,1066	0,0970

Sur la figure 6, ces valeurs ont été portées en fonction de log t. Les points se placent sur une droite, pour des valeurs de t correspon-

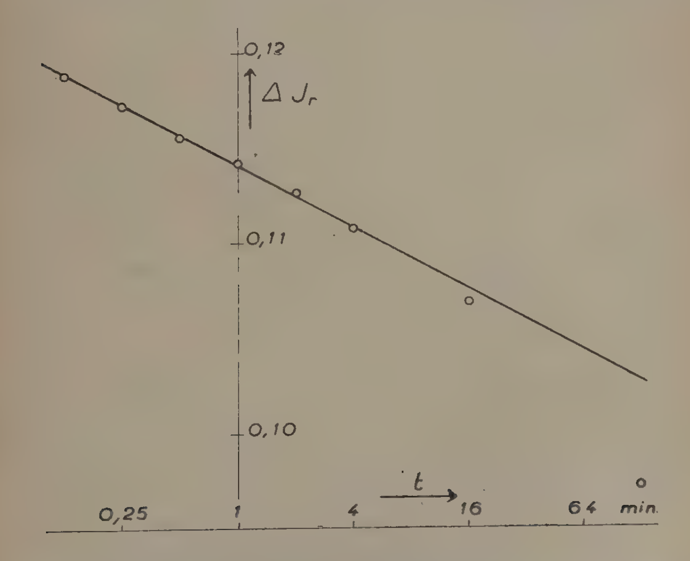


Fig. 6. — Un nouveau procédé expérimental d'étude du traînage.

dant aux conditions pratiques d'expérience [1]. Pour des temps très longs la courbe s'infléchit, soit vers le bas, soit vers le haut.

Une explication grossière de ce phénomène est simple si l'on se reporte à la figure 5a relative à la première aimantation. Si $h > 0$ la partie irréversible de j est proportionnelle à l'aire comprise entre la bande hachurée et la droite $a = \mathrm{H} + h$. j dépend donc de la largeur de cette bande et sa diminution mesure le traînage. Si $h < 0$ la partie irréversible de j est proportionnelle à l'aire du petit triangle limité par $b = \mathrm{H} - h$; l'effet du traînage sur j sera réduit dans le rapport très petit h/H et deviendra inappréciable. Le phénomène est inversé à la rémanence.

Cette théorie grossière nous ayant donné :

$$j = \chi h + 2\mathrm{RH}(h - s \log t) \qquad \text{(1}^{\text{re}}\text{ aimantation)}$$
$$j = \chi h + \mathrm{RH}(h - s \log t) \qquad \text{(rémanence)}$$

formules où s est sensiblement une constante, cela nous invite à mesurer le traînage par :

$$s = -\frac{1}{2\mathrm{RH}} \frac{dj}{d(\log t)} \qquad \text{(1}^{\text{re}}\text{ aimantation)}$$
$$s = -\frac{1}{\mathrm{RH}} \frac{dj}{d(\log t)} \qquad \text{(rémanence)}$$

(logarithmes naturels).

Cette grandeur expérimentale n'étant pas rigoureusement constante au cours du temps, j'ai pris la dérivée pour $t = 1$ mn, pratiquement en faisant la moyenne entre :

$$\frac{j(1) - j(0{,}25)}{\log 1 - \log 0{,}25} \quad \text{et} \quad \frac{j(4) - j(1)}{\log 4 - \log 1}.$$

9. Fraction du traînage décelée par une petite variation du champ. — a) Etude expérimentale. — Mais la grandeur s ainsi définie n'est indépendante de la variation h du champ que si cette variation est suffisamment grande. J'ai ainsi obtenu pour l'échantillon A les nombres suivants :

Rémanence après $\mathrm{H} = 0{,}70$ *gauss* $(\mathrm{J}_r = 1{,}2)$

$-h.10^3$	1,44	4,35	7,13	11,4	14,2	21,3	28,4	42,5	71,1	107
$-j(1).10^3$	13,1	36,4	71,7	117	150	228	304	455	740	1 070
$s.10^3$	0,21	0,45	0,61	0,65	0,74	0,95	1,06	1,18	1,28	1,37

(1) Ce résultat a été retrouvé par Street et Woolley (20 *bis*).

Rémanence après H = *3,16 gauss* ($J_r = 23$)

$-h.10^3$ . . .	6,7	25,5	61,5
$-j(1).10^3$. . .	104	490	1 225
$s.10^3$	0,75	1,15	1,37

Première aimantation : H = *0,70 gauss* (J = 8,0)

$h.10^3$	7,16	21,1	67,2
$j(1).10^3$ . . .	69	241	935
$s.10^3$	0,68	0,94	1,49

Notons d'abord que les trois groupes de valeurs, respectivement représentés sur la figure 7 par des ○, des △, et des □, se placent à peu près sur une même courbe $s(h)$, ce qui confirme les lois énon-

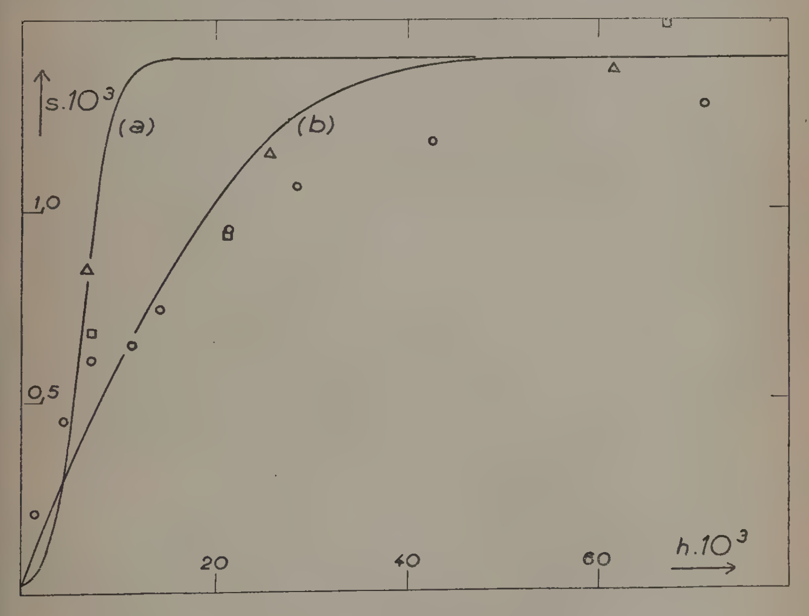


Fig. 7. — Traînage décelé $s(h)$.

Valeurs expérimentales : □ : H = 0,70, première aimantation. ○ : H = 0,70, rémanence. △ : H = 3,16, rémanence.
Courbes théoriques : (*a*) pour des discontinuités de volume uniforme ; (*b*) pour la distribution des volumes proposée.

cées ci-dessus (§ 7) : proportionnalité au champ H, traînage à la rémanence moitié du traînage à la première aimantation.

Lorsque h est suffisamment grand, s tend vers une valeur limite S, qui est sensiblement $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ gauss. J'ai également vérifié ces lois pour de l'acier extra-doux C($H_c = 1{,}70$, $R = 77$) et ai trouvé une valeur limite $S = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$, donc du même ordre de grandeur bien que la constante de Rayleigh soit 15 fois plus grande.

b) Explication de la courbe $s(h)$ a l'aide d'une formule établie par Néel. — Pour expliquer la forme de la courbe $s(h)$ il faut remplacer la théorie grossière précédente par une théorie plus rigoureuse due à L. Néel applicable dans le cas où h est petit.

Lorsque après désaimantation on applique à l'instant $t = 0$ un champ magnétique H, éventuellement un peu variable avec le temps, mais toujours positif, tout se passe comme si, négligeant le facteur temps, on appliquait un champ h_e donné par :

$$h_e = S\left(Q' + \log \int_0^t e^{\frac{H}{S}}\, dt\right).$$

Or, avec le galvanomètre suramorti nous mesurons la variation d'aimantation à l'instant de la lecture. Soit t' le temps qui s'écoule entre l'application de h et l'instant de cette lecture (de l'ordre de 1 sec.). Pendant ce temps le champ est $H + h$. La loi de Néel nous donne alors immédiatement s, en admettant toujours que S et Q' sont des constantes (ce qui implique que la température n'a pas varié durant l'expérience). Si $j_{ir.}$ est la variation irréversible d'aimantation, la seule qui dépende du temps :

$$\frac{j_{ir.}}{2RH} = h_e(t + t') - h_e(t) = S \log \int^{t+t'} e^{\frac{H}{S}}\, dt - S \log \int_0^t e^{\frac{H}{S}}\, dt$$
$$= S \log\left(te^{\frac{H}{S}} + t'e^{\frac{H+h}{S}}\right) - S \log te^{\frac{H}{S}} = S \log\left(1 + \frac{t'}{t} e^{\frac{h}{S}}\right)$$

(1)
$$\boxed{s = -\frac{d}{d \log t}\left(\frac{j_{ir.}}{2RH}\right) = \frac{S}{1 + \frac{t}{t'} e^{-\frac{h}{S}}}}$$

Il résulte de cette expression que :

1° Lorsqu'on prend des temps t croissants, la dérivée s doit décroître. La courbe de la figure 6 doit s'infléchir vers le haut. L'inflexion vers le bas dénote probablement un phénomène parasite proportionnel au temps (variation de la température de l'échantillon), phénomène qui est négligeable dans la partie rectiligne de la courbe.

2° Pour des variations h du champ croissantes, s croît depuis la valeur $\frac{S}{1+\frac{t}{t'}}$ jusqu'à la valeur limite S.

Mais la courbe $s(h)$ obtenue (courbe a de la fig. 7) est manifestement contredite par l'expérience.

Les courants de Foucault importants (j'ai dit que leur constante de temps était de 1/16 sec.) ne peuvent pas rendre compte de cet écart. Supposons, pour obtenir un ordre de grandeur, que la variation de champ à l'instant τ soit $h(1-e^{-16\tau})$. On trouve que dans la formule (1) t' doit être remplacé par :

$$t'' = \int_0^{t'} e^{-\frac{h}{S}e^{-16\tau}} d\tau = \frac{1}{16}\left[\mathrm{Ei}\left(-\frac{h}{S}\right) - \mathrm{Ei}\left(-\frac{h}{S}e^{-16t'}\right)\right]$$

$\frac{1}{16}\mathrm{Ei}\left(-\frac{h}{S}\right)$ est négligeable.

$$-\frac{1}{16}\mathrm{Ei}\left(-\frac{h}{S}e^{-16t'}\right) \# -\frac{1}{16}\left(0{,}577 + \log\frac{h}{S} - 16t'\right)$$

ne diffère de t' que de 5 o/o au maximum.

c) Théorie pour des grains fictifs de différents volumes. — En réalité la grandeur S que j'ai jusqu'ici considérée comme une constante dépend du volume v des grains fictifs (discontinuités de Barkhausen dans les champs faibles). Je la désignerai désormais par S_v, réservant la désignation S à la valeur moyenne expérimentale.

Soit $C(v)dv$ le volume total des discontinuités de volume compris entre v et $v+dv$, rapporté au volume total des discontinuités. La valeur expérimentale de s est la moyenne pondérée :

$$(2) \qquad s(h) = \int_0^\infty \frac{S_v C(v) dv}{1+\frac{t}{t'}e^{-hS_v^{-1}}}.$$

Pour des substances à grains ferromagnétiques très fins, Néel (17) a établi une loi de la forme :

Hypothèse 1 : $S_v = \beta v^{-1}$ $(\beta \approx 0{,}23 . 10^{-16})$.

Pour des substances ferromagnétiques massives, il propose un autre mécanisme (20) qui le conduit à une loi de la forme :

Hypothèse $\frac{1}{2}$: $S_v = \beta' v^{-\frac{1}{2}}$ $(\beta' \approx 6{,}5 . 10^{-8})$.

La méconnaissance de la fonction $C(v)$ ne permet malheureusement pas de trancher entre ces deux hypothèses. Les résultats expérimentaux de Bush et Tebble (21, 21 *bis*) entre 10^{-9} et $5 . 10^{-9}$ cm³ sont

convenablement représentés par la loi, plus simple que celle qu'ils proposent :

$$C(v) = Bv^{-1}.$$

En admettant que cette loi reste valable entre les limites extrêmes v_0 et v_1 des volumes des discontinuités de Barkhausen, on trouve dans l'une ou l'autre hypothèse :

$$s(h) = S.F_{\frac{t}{t'}}\left(\frac{h}{S_0}\right). \tag{3}$$

En posant :

$$F_\alpha(z) = z\int_z^\infty \frac{u^{-2}du}{1 + \alpha e^{-u}}. \qquad S_{t'}(v_0) = S_0$$

On retrouve l'allure de la courbe expérimentale (courbe *b* de la fig. 7), pour $t/t' = 60$, en prenant $S_0 = 6{,}8 . 10^{-3}$, ce qui conduit aux valeurs suivantes pour v_0 :

Dans l'hypothèse 1 : $v_0 \doteq 3{,}4 . 10^{-15}$ cm^3

Dans l'hypothèse $\frac{1}{2}$: $v_0 = 10^{-10}$ cm^3.

Le second résultat est le plus plausible si l'on admet que la limite inférieure v_0 des discontinuités de Barkhausen est de l'ordre de grandeur du feuillet ayant pour surface la section d'un domaine de Weiss et pour épaisseur celle d'une paroi de Bloch. Mes expériences militent donc pour la théorie de Néel du traînage dans les substances ferromagnétiques massives.

TROISIÈME PARTIE

EFFETS MAGNÉTIQUES DES TENSIONS

Je n'envisagerai parmi les diverses contraintes auxquelles on peut soumettre un corps que les tractions ou les compressions parallèles au champ magnétique, et me cantonnerai dans le domaine d'élasticité [1]. Tractions et compressions sont alors définies par une

[1] En dehors du domaine d'élasticité, les phénomènes sont très complexes et demeurent inexpliqués. Ainsi lorsqu'on dépasse la limite élastique la perméabilité décroît (Bozorth (57), Dekhtiar (62), Langevin, Paul et Reimbert (63)), et simultanément une anisotropie magnétique apparaît (Rathenau et Snoek (52)). Mais, lors d'un lent fluage à charge constante,

variable σ (positive s'il s'agit de tractions, négative s'il s'agit de compressions) que j'appellerai la *tension*.

Le domaine ainsi délimité a fait l'objet de très nombreuses recherches. Comme il n'en existe point un exposé d'ensemble, je vais brièvement condenser les résultats obtenus jusqu'ici, et en profiter pour poser quelques définitions.

I. — Etat actuel de la question.

10. Etudes anciennes au magnétomètre. — On trouve une vue plus nette des phénomènes dans les premières recherches de Villari (22), Thomson (23), Shida (24), Ewing (25), menées entre 1865 et 1885 avec un simple magnétomètre que dans bien des recherches modernes avec amplificateurs et oscillographes cathodiques. J'exposerai celles d'Ewing, les plus complètes.

a) Accommodation des cycles aimantation-champ magnétique (cycles de champ). — Soumettons un fil de fer *désaimanté par un recuit* à un champ magnétique longitudinal faible. Commutons plusieurs fois le champ : la valeur absolue de l'aimantation diminue à chaque commutation, jusqu'à atteindre une limite. L'effet, que j'appellerai *accommodation du cycle de champ* est surtout net dans les champs faibles, plus net pour l'acier que pour le fer. Il disparaît lorsque la désaimantation a été produite par un champ magnétique alternatif décroissant (cf. § 1).

Toutefois, même si le fil a été ainsi désaimanté, le phénomène d'accommodation du cycle de champ réapparaît si l'on tend et l'on détend le fil de fer entre la désaimantation et l'aimantation.

b) Reptation des cycles aimantation-traction (cycles de tension). — Le champ restant fixe, appliquons et supprimons de nombreuses fois une traction donnée. On suppose que ce travail du métal ne provoque plus aucune transformation métallurgique. Néanmoins aux variations cycliques de l'aimantation (accompagnées d'hystérésis) se superpose une augmentation continue et irréversible de l'aimantation. Il y a « reptation » du cycle d'hystérésis J-σ ou, dirai-je, *reptation du cycle de tension*.

Cette reptation disparaît progressivement dans les champs forts. Elle disparaît aussi pour un fil préalablement étiré au delà de la limite élastique.

en présence d'un champ constant, on observe juste avant la rupture une brusque et très forte augmentation de l'aimantation (Baratta et Milone (64)).

c) Le premier champ critique de Villari. — Considérons dans un champ faible un petit cycle de tension fixé après reptation, ce que j'appellerai un petit *cycle de tension limite.* Sa pente est positive (une traction augmente l'aimantation). Pour des champs supérieurs à une dizaine de gauss, elle devient négative. Le champ auquel correspond une pente nulle constitue le « premier champ critique de Villari ».

Ce champ critique augmente lorsque le fer est travaillé. Il décroît avec la teneur en carbone à moins que l'acier ne renferme un peu de nickel ou de silicium (Preisach (33)).

Si nous prenons un cycle de tension limite suffisamment grand (c'est-à-dire si la traction maxima est suffisante), ce cycle est coudé, du moins pour le fer. Une traction progressive augmente l'aimantation jusqu'à un certain maximum, puis la fait décroître ; de même à la détraction. Les maxima des deux branches se produisent pour des tractions de plus en plus faibles lorsqu'on opère dans des champs de plus en plus grands, et disparaissent lorsqu'on opère au-dessus du premier champ critique de Villari.

d) Aimantation Hσ et aimantation σH. — Jusqu'à présent nous avons désaimanté sous tension nulle, appliqué le champ, puis la tension. Avec Bozorth j'appellerai l'aimantation ainsi obtenue aimantation Hσ. Mais Ewing avait déjà remarqué que si l'on désaimante sous tension nulle et que l'on applique la tension, puis le champ, l'aimantation obtenue est inférieure. Avec Bozorth je l'appellerai aimantation σH.

Les courbes d'aimantation σH, pour $\sigma = 0$ et pour σ très faible, se coupent pour un « deuxième champ critique de Villari ».

Si au lieu de prendre comme état de référence une tension nulle on prend une tension $\sigma_0 \neq 0$, on peut définir des champs critiques de Villari pour la tension σ_0. Ils décroissent tous deux lorsque σ_0 croît.

e) Liaison avec la magnétostriction. — Des mesures de Chree (26), Nagaoka et Honda (27), bien que très rudimentaires, montrèrent que la vieille formule thermodynamique reliant l'effet magnétique des tensions à l'effet inverse, la magnétostriction :

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial J}{\partial \sigma}\right)_H$$

était inexacte pour le fer dans les champs magnétiques faibles : les variations d'aimantation sous l'effet d'une traction sont 15 fois plus grandes que ne le laisse prévoir la magnétostriction. (Dans mes expériences je trouve : 10 fois) [1].

[1] Les raisonnements thermodynamiques supposent en effet à tort que l'aimantation est une fonction biunivoque de σ et de H. Nous savons

Pour résoudre cette énigme il fallait connaître le mécanisme de l'aimantation ; aussi le sujet fut-il abandonné pendant 30 ans.

11. Recherches modernes. — Vers 1920 la découverte des sauts de Barkhausen, et celle d'un corps à cycle d'hystérésis très simple : le permalloy tendu (Buckley et Mac Keehan (30)) permirent d'aller de l'avant.

a) Tension et sauts de Barkhausen. — Zschiesche (29), Tyndall et Kellogg (32) observent les sauts de Barkhausen qui ont lieu dans une bande d'acier au silicium ou de fer doux soumis à une torsion. En l'absence de champ magnétique on observe des variations brusques d'aimantation des deux signes, et l'effet global est nul. En présence d'un champ magnétique (aimantation $H\sigma$), elles sont des deux signes si la torsion est légère, pratiquement toutes du signe du champ si la torsion est importante.

b) Travaux de l'école allemande. — Vers 1930 Becker publie sa théorie des processus d'aimantation, où les tensions internes dues à la magnétostriction jouent le principal rôle (34).

Il suppose que le « frottement » empêchant le déplacement des parois (nous dirons plutôt l'opposition : cf. § 2) est négligeable. La pression fictive sur les parois due aux tensions internes doit alors équilibrer celle due au champ. Il trouve ainsi comme susceptibilité initiale :

$$\chi = \frac{4}{3\pi}\frac{J_s^2}{|\lambda_{100}|\sigma_i}$$

σ_i' étant l'amplitude des tensions internes, supposées être une fonction sinusoïdale de l'abscisse. Et une tension externe provoquera une variation de l'aimantation rémanente :

$$\frac{dJ_r}{d\sigma} = C\frac{\lambda_{100}}{J_s}\chi$$

la constante C variant de 0,563 à 0,365 suivant la répartition de la tension entre les différents cristallites.

Becker, Kersten et leurs disciples se sont tournés vers le nickel et les ferronickels qui, ayant une forte magnétostriction, sont justiciables de cette théorie.

d'ailleurs aujourd'hui que l'aimantation peut provenir de déplacements de parois « à 180° », qui s'effectuent sans variation de magnétostriction.

Cette formule est valable pour le fer dans les champs forts (Webster (31)), ou pour le nickel (Akoulov et autres (38)). Elle a été perfectionnée en tenant compte de la variation de section par Palacios et Lozano (54).

Ils placent en général l'échantillon dans un champ magnétique alternatif (40, 41, 45 à 48), ce qui rend les mesures particulièrement simples et rapides (on peut obtenir directement les cycles d'hystérésis sur l'écran d'un oscillographe). Elles sont de plus parfaitement reproductibles, mais reptation des cycles de tension et accommodation des cycles de champ passent inaperçues : lorsqu'on supprime la traction ou la compression, pourvu que la limite élastique n'ait pas été dépassée, l'aimantation reprend la valeur initiale (48).

Aussi cette méthode permet une mesure commode des fortes pressions à distance (42), par exemple au fond d'un puits de pétrole (53). Deux maisons en France fabriquaient en 1939 des jeux de « boîtes de pressions » permettant de mesurer des compressions de 0,1 à 1 000 tonnes à 1/400 près.

c) Travaux de l'école russe. — Ces travaux sont basés sur les recherches théoriques d'Akoulov et de Kondorsky. En 1932 ces auteurs donnent une expression de la magnétostriction sous une tension donnée (37, 38). En 1942, reprenant la théorie des domaines élémentaires à cycles d'hystérésis rectangulaires, Kondorsky donne une formule qui généralise la deuxième loi de Rayleigh (5) (cf. § 4, *b*). Dans un mémoire antérieur cet auteur donne une explication qualitative de l'effet des tractions sur le magnétisme :

Les tractions — dit-il — diminuant le gradient des tensions internes, facilitent le déplacement des parois. De plus elles tendent à rendre uniforme l'aimantation spontanée, en diminuant le nombre de domaines élémentaires, phénomène qui sera facilité par des commutations du champ magnétique.

Kondorsky et ses disciples ont fait quelques intéressantes observations qui complètent celles d'Ewing. Ils ont mis en évidence le rôle de la tension sous laquelle a été faite la désaimantation (43. 44, 49). Dekhtiar a expérimenté sur des monocristaux (44). Chour et Khokhlov distinguent pour la première fois les différentes magnétostrictions $H\sigma$, σH, etc... (59). Ces expériences sont accompagnées d'explications purement qualitatives, qui font intervenir la notion de « texture magnétique » (cf. toutefois (50)).

12. Champ équivalent à une tension. — *a*) La courbe d'idéalisation de Lange et Fink. — C'est, semble-t-il, Lange et Fink qui, dans un mémoire peu connu (77), ont en 1943 assimilé pour la première fois une tension à un champ magnétique fictif.

Ils étudient d'abord l'action d'un champ magnétique alternatif décroissant depuis la valeur H jusqu'à 0, en présence d'un champ constant h. L'aimantation prend une valeur J(H) qui, pour H très grand, devient l'*aimantation idéale* (ou anhystérétique). Ils appellent

la courbe $J(h, H) = f(H)$ courbe d'idéalisation, et parviennent à la tracer en présence d'un champ démagnétisant ([1]).

Or des cycles de tension alternative (un millier environ) font croître l'aimantation suivant une courbe d'idéalisation analogue. Bien que l'état d'aimantation atteint ne soit pas identique dans les deux cas, on peut donc comparer numériquement tensions et champ H. Lange et Fink trouvent ainsi, pour trois échantillons d'acier de champ coercitif 9,5 à 17 gauss et des champs h de 3 à 17 gauss, qu'une tension alternative de 1 kg/mm² équivaut à un champ alternatif de 0,3 à 0,7 gauss.

b) LA THÉORIE DE W. F. BROWN JR. — Cette analogie de la tension et du champ repose sur une base théorique sérieuse que W. F. Brown semble être le premier à avoir mis en évidence dans un récent mémoire (65) : tous deux agissent sur les parois des domaines de Weiss à la façon d'une pression hydrostatique fictive (cf. § 3). Mais comme la pression fictive due à une tension dépend du carré de cos (I, H), elle sera nulle sur les parois à 180°, c'est-à-dire lorsque de part et d'autre les aimantations spontanées $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont opposées, et maxima sur les parois à 90°, c'est-à-dire lorsque de part et d'autre $\vec{I}$ et $\vec{J}$ sont perpendiculaires. Il faut donc diviser les parois de Bloch en trois classes, que W. F. Brown appelle A, B, C, suivant que pour la paroi considérée les tensions positives (tractions) équivalent à des champs positifs, nuls ou négatifs. Les parois B sont à 180°, les parois A et C à 90°.

([1]) Il est facile, si h est petit, de calculer l'équation initiale de cette courbe : l'état obtenu est celui représenté par le schéma (fig. 8), aussi aura-t-on, en ajoutant le terme réversible χh :

$$J(h, H) = \chi h + Rh^2 + 2RhH.$$

La pente initiale de la courbe d'idéalisation est donc $2Rh$.

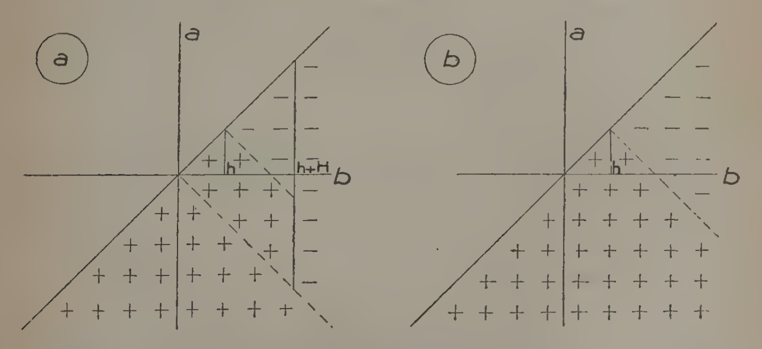


Fig. 8. — (*a*) Idéalisation par un champ H. (*b*) Idéalisation complète.

On se borne au cas d'une substance cubique telle que le fer dans laquelle les axes de facile aimantation sont les axes quaternaires. Supposons, pour simplifier l'exposé de Brown, que dans tout le polycristal *la direction commune à la tension et au champ coïncide avec un axe de facile aimantation.* La pression fictive due à la tension σ est alors, pour une paroi A : $\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma$, et le champ équivalent à cette tension :

$$\frac{3}{2}\frac{\lambda_{100}}{J_s}\sigma = W.$$

Pour une paroi C le champ équivalent est — W, et pour une paroi B il est nul.

Supposons que le corps, d'abord aimanté dans un champ H (première aimantation), subisse une traction à champ constant. Les parois A vont provoquer une variation d'aimantation :

$$\chi_A(H+W) + R_A(H+W)^2 - \chi_A H - R_A H^2 = \chi_A W + R_A W^2 + 2R_A HW$$

et les parois C, tant que $W < 2H$, une variation d'aimantation :

$$\chi_C W - \frac{R_C}{2}W^2.$$

La variation totale sera donc, en admettant que la surface totale des parois A et C est la même ($\chi_A = \chi_C = \chi_{90}/2$, $R_A = R_C = R_{90}/2$) :

$$\Delta J = R_{90}\left(HW + \frac{1}{4}W^2\right).$$

La variation est la même lors d'une compression $-\sigma$.

A la détraction (ou à la décompression) les variations d'aimantation dues aux parois A et C seront opposées : *l'aimantation ne variera pas.*

Brown suppose que les parois à 90° et à 180° contribuent également à l'aimantation ($R_{90} = R/2$) :

$$\Delta J = R\left[\frac{WH}{2} + \frac{W^2}{8}\right] = R\left[\frac{3}{4}\frac{\lambda_{100}}{J_s}\sigma H + \frac{9}{32}\left(\frac{\lambda_{100}\sigma}{J_s}\right)^2\right].$$

Le calcul exact de Brown, qui tient compte de l'orientation variable des axes dans le polycristal, conduit à des valeurs plus faibles de ΔJ : les coefficients 3/4 et 9/32 doivent être remplacés respectivement par 0,422 et 0,110. En prenant le kilogramme/millimètre carré et non plus la barye comme unité de tension :

$$\Delta J = R(wH\sigma + w'\sigma^2)$$

avec :

$$w = 0{,}422\frac{\lambda_{100}}{J_s}.0{,}981.10^8 = 0{,}392$$

$$w' = 0{,}110\left(\frac{\lambda_{100}}{J_s}\right)^2.(0{,}981.10^8)^2 = 0{,}095.$$

Brown a trouvé expérimentalement pour un acier ($\chi = 5{,}9$; $R = 0{,}35$) soumis à des tractions seulement :

$$w = 0{,}46 \qquad w' = 0{,}22$$

et aucune variation à la détraction.

Cette théorie ne rend donc pas compte de la reptation des cycles de tension. Si l'on applique une petite tension alternative d'amplitude σ en présence d'un champ h, toute la variation d'aimantation sera obtenue dès le premier cycle, et vaudra $2Rwh\sigma$. La pente initiale de la courbe d'idéalisation est donc $2Rwh$, et w est le champ équivalent à 1 kg/mm² au sens de Lange et Fink.

II. — Procédé expérimental.

Les effets magnétiques des *tractions* sont donc, qualitativement du moins, assez bien connus. Des mesures quantitatives s'imposaient néanmoins, aucun auteur n'ayant étudié les variations respectives de la susceptibilité initiale χ et de la constante de Rayleigh R.

Par contre, les effets magnétiques des *compressions* n'ont presque jamais été étudiés (une étude, relative au nickel, de Palacios et Lozano (54), une autre, très imparfaite, sur le cobalt de Chree (26), aucune sur le fer). Cette étude était indispensable pour rendre compte des variations d'aimantation par choc.

Aussi en 1946, ai-je entrepris une série d'expériences avec le matériel que je vais maintenant décrire.

13. Effet des tensions mesuré par la méthode du « tore » et au fluxmètre. — *a*) Discussion. — Afin de pouvoir comprimer les barreaux utilisés sans risques de flambage, il fallait que le rapport longueur/diamètre ne fût pas trop élevé. Mais la correction de champ démagnétisant devenant considérable pour un barreau unique, il n'aurait pas été possible d'observer des variations d'aimantation à champ constant. Aussi ai-je opéré en circuit magnétique fermé, par la méthode dite « du tore ». En fait il ne s'agissait pas d'un tore, mais d'un cadre rectangulaire formé par deux barreaux identiques et parallèles réunis par des masses d'acier doux.

Les tensions doivent être appliquées progressivement pour éviter des chocs (générateurs d'efforts bien plus élevés et inconnus) et des courants induits trop intenses. Le seul instrument de mesure utilisable est alors le fluxmètre, moyennant certaines corrections que j'étudierai plus loin. Mais comme je ne disposais à l'époque que du fluxmètre à cadran Grassot classique (par la suite nous en avons eu

un à miroir 15 fois plus sensible) j'ai été conduit d'une part à donner aux barreaux des dimensions bien plus considérables que celles données jusqu'à présent, et par conséquent à exercer des efforts de plusieurs tonnes, d'autre part à donner un grand nombre de spires à l'enroulement de mesure.

b) Le cadre magnétique. — J'ai expérimenté sur des couples de barreaux de 30 mm. de diamètre, 266 mm. de long, filetés aux deux bouts sur une longueur de 38 mm. (saignée terminale comprise), avec un pas de 5 mm. La distance entre leurs axes est 70 mm. Ils sont réunis par des pièces d'acier doux (141 Brinell) de 40 × 126 × 130 mm. Afin de pouvoir monter l'ensemble, les filetages sont à droite à un bout, à gauche à l'autre.

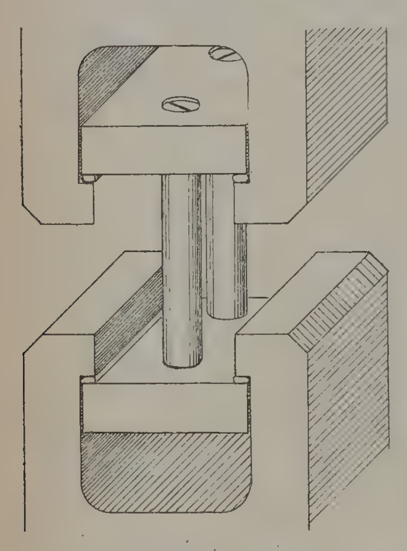


Fig. 9. — Le cadre, démuni de ses bobines, disposé pour une traction.

Les barreaux sont comprimés ou tendus à l'aide d'une machine hydraulique du laboratoire d'essais de matériaux de l'Institut Polytechnique de Grenoble pouvant fournir des efforts de 35 tonnes. Dans la pratique, pour ne pas dépasser la limite élastique, je me suis limité à 14,1 tonnes (soit 10 kg/mm² dans les barreaux, et davantage au niveau du filetage). Cette machine permet d'appliquer l'effort à telle vitesse que l'on veut inférieure à 2 tonnes/sec. Il est moins commode de diminuer la pression lentement ; il faut alors de plus, pour pouvoir mesurer l'effort lors de sa diminution, supprimer le dash-pot qui retient le levier de mesure.

Le cadre, démuni de ses bobines et placé entre les mâchoires de la machine en vue d'une traction est représenté figure 9.

c) Circuits de mesure. — Les barreaux sont entourés de deux tubes de carton bakélisé sur lesquels sont bobinés sur 162 mm. les enroulements de mesure. Je dispose de plusieurs sensibilités : 10, 110, 608, 2 086 et 4 053 spires (pour les deux bobines). On pourra ainsi apprécier des variations de l'intensité d'aimantation inférieures à 0,01 u. e. m.

d) Corrections a apporter aux indications du fluxmètre. — J'ai étudié le fluxmètre conformément aux indications de G. Darmois et Ribaud (66). Ces auteurs ont montré que l'angle de déviation est :

$$\Theta = \frac{\Phi}{\Phi_0}\left(1 - \frac{R\eta}{\Phi_0^2}\right) - \frac{(\varepsilon \pm c)}{\Phi_0^2} t \text{ radians}$$

Φ = variation de flux mesurée.

R = résistance totale du circuit de mesure, cadre du fluxmètre compris.

$\eta \frac{d\theta}{dt}$ = couple de frottement gazeux (η = 1,6 c. g. s.).

ε = couple de frottement solide (ε = 7,5 c. g. s., valeur qui n'a pas changé à plusieurs mois d'intervalle).

t = durée de déplacement de l'aiguille.

c = couple résiduel de torsion. Le fil d'amenée du courant crée un couple proportionnel à θ que l'on peut compenser par un couple de pesanteur proportionnel à sin θ jusqu'à le réduire au 1/30 de sa valeur.

J'ai ainsi trouvé que φ divisions du fluxmètre parcourues en t sec. correspondaient à :

$$\Phi = 10\,000\left(1 + \frac{R_e}{1\,080}\right)\left(\varphi + \frac{R_e + 12{,}5}{230} t\right) \text{ maxwells}$$

(R_e = résistance extérieure du circuit de mesure en ohms), et par conséquent aux variations suivantes de l'aimantation dans les barreaux :

Nombre de spires utilisées	R_e (ohms)	ΔJ
10	0,1	$11{,}4\,(\varphi + 0{,}07\ t) - 0{,}22\ \Delta H$
110	1,2	$1{,}036\,(\varphi + 0{,}08\ t) - 0{,}22\ \Delta H$
608	6,5	$0{,}186\,(\varphi + 0{,}11\ t) - 0{,}14\ \Delta H$
2 086	23,4	$0{,}0558\,(\varphi + 0{,}20\ t) - 0{,}15\ \Delta H$
4 053	45,1	$0{,}0293\,(\varphi + 0{,}32\ t) - 0{,}15\ \Delta H$

Le réglage permettant de rendre c négligeable a été fréquemment renouvelé au cours des mesures : je m'assurais qu'en circuit ouvert l'aiguille ne se déplaçait spontanément en aucun point du cadran. Il faut pour cela $|c| < \varepsilon$, ce que l'on ne peut obtenir qu'avec un cadre monté sur pivots. Pour mieux éliminer c j'ai fait deux fois chaque mesure, avec des déviations de l'aiguille de sens opposés, et ai pris la moyenne.

14. Champ magnétique régnant dans les barreaux. — *a*) Circuits d'aimantation et de désaimantation. — Sur l'enroulement de mesure sont bobinés l'enroulement de champ (203 spires) et l'enroulement de désaimantation (200 spires). La désaimantation obtenue en faisant passer dans ce dernier circuit un courant alternatif à 50 périodes/sec. s'est révélée insuffisante dès qu'on quittait les champs faibles, par suite de l'effet de peau. Je commençais alors la désaimantation avec du courant continu, en manœuvrant simultanément un inverseur et un rhéostat.

b) Calcul du champ magnétique. — La d. d. p. magnétique entre les extrémités correspondantes des deux barreaux s'évaluera en assimilant les équipotentielles terminales à des demi-sphères et le bloc de fer à un demi-espace indéfini. On trouve, par application du théorème d'Ampère, $H = 5{,}6\ I$, si I est l'intensité du courant magnétisant en ampères.

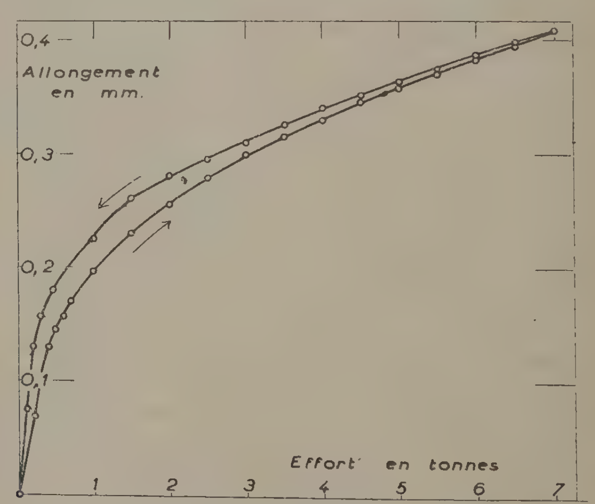


Fig. 10. — Etude de l'allongement du cadre, mettant en évidence le tassement des filets.

La variation de la distance entre les deux blocs de fer, mesurée à l'extensomètre, lors des efforts, met en évidence un tassement élastique des filets, pratiquement terminé à 0,5 tonne et de l'ordre de 0,2 mm. pour les deux extrémités (fig. 10). Corrélativement la réluctance du cadre diminue ; cela doit entraîner une augmentation de H de 2 o/o au maximum.

c) Compensation des effets du champ terrestre. — La presse étant en acier dur possède une aimantation due au champ terrestre qui

crée un champ parasite dans les barreaux. Ce champ valait initialement 1 à 2 gauss, et pour le compenser j'avais prévu deux enroulements supplémentaires, branchés de façon à créer des champs parallèles et non plus antiparallèles. Le moyen le plus sensible d'étudier cette compensation a été d'observer les variations d'aimantation d'un seul barreau, préalablement désaimanté, lors d'une traction ou d'une compression.

Je suis bien parvenu à désaimanter la presse et à annuler le champ parasite mais, quel que soit le courant que l'on maintienne dans le circuit, on ne peut empêcher la machine de se réaimanter un peu lorsqu'on s'en sert, par suite de cette même reptation du cycle de tension que nous sommes en train d'étudier. J'ai même jugé inutile de maintenir un tel courant.

J'ai pu rendre cet effet négligeable dans le cas de compressions en interposant entre la machine et le cadre des blocs d'un matériau non magnétique (béton), mais dans le cas de tractions j'ai seulement pu glisser de minces lames de cuivre. Ce champ parasite n'est néanmoins pas gênant (pour des champs imposés supérieurs à 0,1 gauss) car si dans un barreau il s'ajoute au champ créé, il s'en retranche dans l'autre.

d) Fidélité et précision des mesures. — Les très nombreux efforts exercés sur les barreaux ont au début modifié leurs cycles d'hystérésis, diminuant leur aire et augmentant la perméabilité. Par la suite (et ce n'est que ces nombres que j'ai retenus), les mesures ont été reproductibles à quelques o/o près. Cette dispersion est due aux variations de température (échauffement lors de la désaimantation), et au traînage magnétique. Elle est du même ordre de grandeur que l'imprécision sur le champ dans les barreaux et supérieure aux erreurs provenant des mesures au fluxmètre.

15. Nouvel appareil : cadre d'une seule pièce et mesures au galvanomètre suramorti. — J'ai repris ces expériences en 1948 pour y mettre en évidence les phénomènes de traînage. Je disposais alors d'un galvanomètre suramorti de la maison Kipp (Creep-galvanometer), pouvant fonctionner soit en fluxmètre, soit en balistique de haute sensibilité (cf. appendice I). Cela m'a permis d'opérer avec un cadre plus petit, et par suite de le faire tailler d'une seule pièce.

a) Montage mécanique. — Les deux montants du cadre sont des prismes à section carrée de 14 × 14 × 140 mm., à arêtes chanfreinées. Ils peuvent subir des efforts longitudinaux jusqu'à 1 kg/mm² grâce à un levier multipliant les forces par 10 et à un flotteur de 40 kg.

Ce flotteur se compose d'un récipient de 50 litres en tôle, lesté par

des briques, flottant dans un récipient à peine plus large. Il permet d'appliquer et d'enlever la tension de 1 kg/mm² en 30 secondes suivant une loi de variation toujours identique, moyennant la simple manœuvre de deux robinets.

b) Montage électrique. — Le circuit de mesure a 1 800 spires ($R_e = 7{,}4$ ohms) ; le flux qui le traverse est :

$$\Phi = 6\,250\, H + 43\,900\, J.$$

Le primaire (169 spires) permet de créer un champ :

$$H = 6{,}55\, I.$$

C'est le circuit de mesure qui sert de circuit de désaimantation, car il permet de créer un champ $H = 70\, I$. Ce montage a, de plus, le grand avantage d'empêcher d'opérer par distraction une désaimantation en laissant le galvanomètre branché.

Les courants induits font qu'au centre des barreaux le champ appliqué est divisé par :

$$\left| J_0\left(\sqrt{-1}\,\frac{r\sqrt{2}}{a}\right) \right| \qquad \text{avec :} \qquad a = (2\pi\mu\gamma\omega)^{-\frac{1}{2}} \# 0{,}1 \text{ cm.}$$

Le champ au centre est 150 fois plus faible qu'à la périphérie, et pour qu'il dépasse amplement le champ coercitif l'intensité efficace

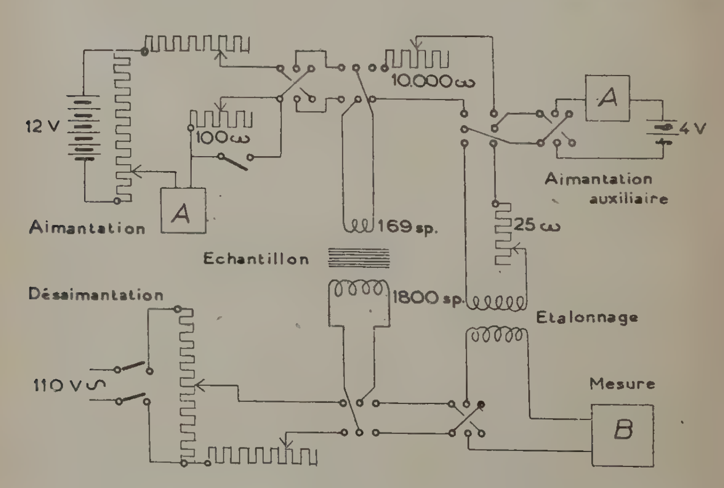


Fig. 11. — Montage électrique pour l'étude du traînage.

maxima du courant de désaimantation doit être de l'ordre de 5 A, ce qui nécessite une tension aux bornes de l'ordre de 220 V. Il faut donc

créer une tension décroissant de façon continue de 220 V à 0. Pour cela, plutôt que d'une mutuelle variable à noyau de fer (le courant à vide dans le primaire serait trop intense), je me suis servi de deux rhéostats à curseur : l'un (à fil d'épaisseur décroissante) mis en série, l'autre mis en potentiomètre entre les bornes du 220 V industriel.

Le montage électrique, permettant de plus l'application d'un petit champ supplémentaire $+h$ ou $-h$, est représenté figure 11.

III. — Etude expérimentale des différents types d'aimantation.

J'ai expérimenté sur trois sortes d'acier :

Désign.	Type d'acier	Dureté Brinell	Perm. init. $1+4\pi\chi$	Susc. init. χ (¹)	Cte de Rayleigh R (¹)	Champ coerc. H_c	$\frac{RH_c}{\chi}$	Ind. rém. B
A	Mi-dur non traité	185	98	7,7	5,3	5,3	3,65	6 100
B	Doux recuit.	125 av. 77 ap.	347	27,5	40	2,2	3,20	6 660
C	Extra-doux spécial (Ugine)	85	169	13,6	76,5	1,70	9,6	7 580

(¹) Constantes déterminées à l'aide des valeurs de la susceptibilité dans les champs faibles. Elles peuvent différer assez des constantes relatives aux champs très faibles (Domaine de Rayleigh) (cf. § 4).

16. Aimantation normale. — *a*) Définition. — Ces aciers obéissent à la loi suivante, signalée par Kondorsky dans le cas d'un ferronickel :

Dans les champs suffisamment faibles, le cycle de champ à tension constante est fixé dès la première fois qu'il est décrit si la désaimantation par champ alternatif décroissant a eu lieu *sous cette même tension*, et si cette tension n'a pas été momentanément modifiée depuis (c'est ce que j'appellerai une *désaimantation normale*). Sinon, et en particulier si la désaimantation a été faite sous tension nulle, l'aimantation maxima diminue lors des 10 à 20 premiers cycles, *mais l'on obtient dans tous les cas le même cycle de champ limite.*

J'appellerai l'aimantation ainsi obtenue, après accommodation du cycle de champ, *aimantation normale*. C'est celle que mesurent les auteurs contemporains qui opèrent en champ alternatif.

b) Cycles d'hystérésis normaux. — Ces cycles sont représentés sur la figure 12 (aciers A et B). Une traction relève le cycle d'hystérésis et diminue le champ coercitif, une compression abaisse le cycle et

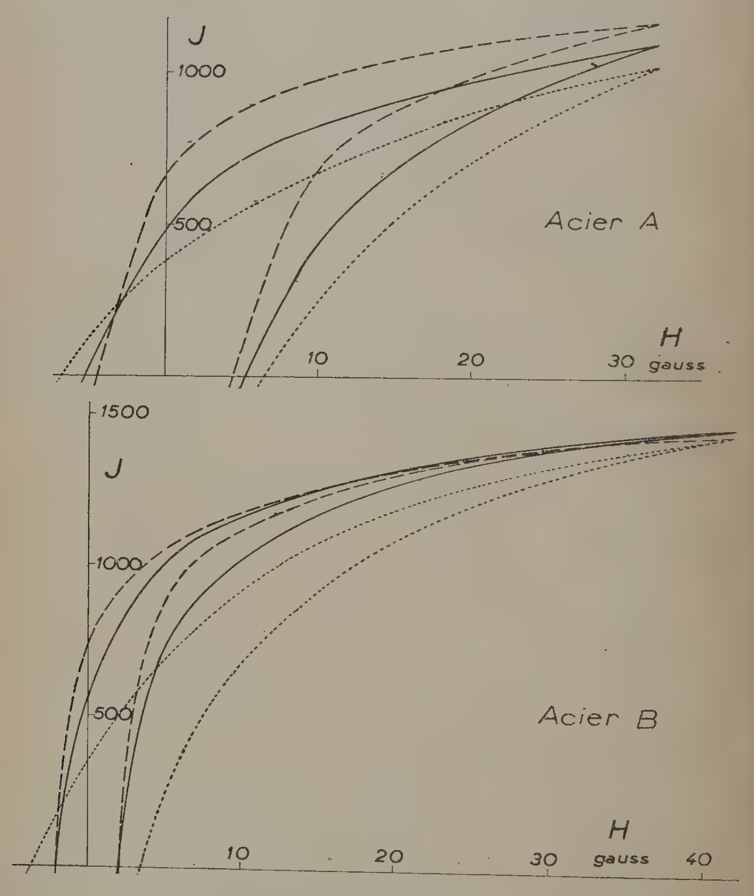


Fig. 12. — Cycles d'hystérésis « normaux » : ——— Sans tension. — — — Sous traction de 10 kg/mm². .... Sous compression de 10 kg/mm².

augmente le champ coercitif. Dans l'échantillon B l'aimantation normale sous traction devient inférieure à l'aimantation normale sous tension nulle pour un champ (deuxième champ critique de Villari) de 20 gauss ; mais l'aimantation normale sous compression ne montre pas, elle, de phénomène de Villari.

c) Champs faibles. — J'ai porté sur les figures 13 et 18 la susceptibilité normale en fonction du champ magnétique. Comme je l'ai déjà signalé, ces points sont très convenablement alignés sur une droite :

$$J/H = \chi_N + R_N H.$$

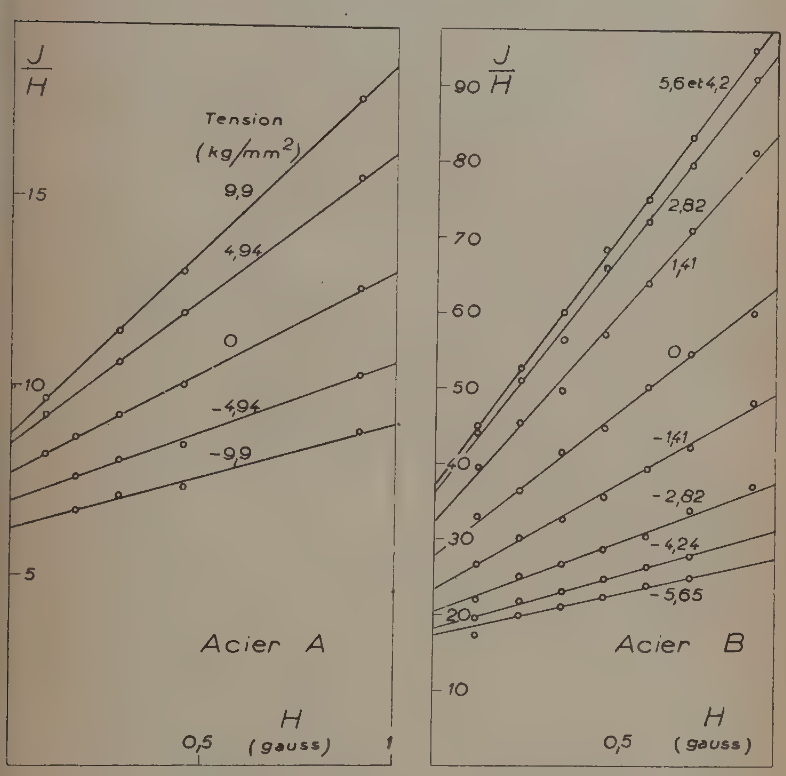


Fig. 13. — Aimantation « normale » sous différentes tensions.

Acier A :

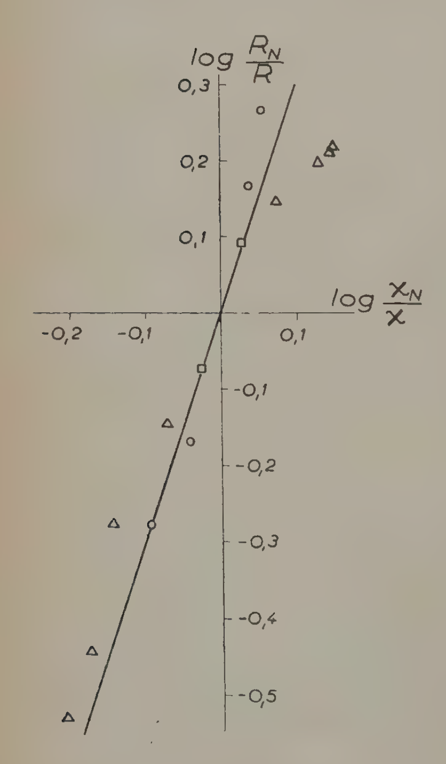
σ (kg/mm²)	(Compressions)		0	(Tractions)	
	— 10	— 5		5	10
χ_N . . .	6,2	7,0	7,7	8,4	8,7
R_N . . .	2,8	3,6	5,3	7,8	9,8

Acier B :

σ (kg/mm²)	— 5,65	— 4,24	— 2,82	— 1,41	0	1,41	2,82	4,24	5,65
χ_N . . .	17,0	18,3	19,7	23,3	27,5	32,7	37,0	38,3	38,6
R_N . . .	11,8	14,3	20,9	28,6	40	56	63	65	66

Acier C :

σ (kg/mm²)	— 1	0	+ 1
χ_N . . .	12,7	13,6	14,4
R_N . . .	64,6	76,5	94,8



χ et R sont augmentés par une traction, diminués par une compression.

Akoulov, Helfenbein et Byczkov ont trouvé expérimentalement (38) que R variait comme le cube de χ, conformément à une théorie d'Akoulov et Kondorsky. La figure 14, établie en coordonnées logarithmiques, montre que cette loi n'est que très grossièrement valable. Pour A, R varie comme la quatrième puissance de χ (Schweizerhof avait obtenu ce

Fig. 14. — Relation entre les coefficients de Rayleigh normaux : ○ : Acier A. △ : Acier B. □ : Acier C. La droite représente la loi théorique d'Akoulov.

résultat avec le nickel (51)); pour B, comme le carré de χ. Pour C, la loi est bien mieux vérifiée.

Les variations relatives des deux constantes χ_N et R_N par kilogramme/millimètre carré, lors de tensions très faibles, valent :

	$\left(\frac{1}{\chi_N}\frac{d\chi_N}{d\sigma}\right)_0$	$\left(\frac{1}{R_N}\frac{dR_N}{d\sigma}\right)_0$
A	0,018	0,079
B	0,127	0,275
C	0,063	0,197

17. Aimantation σH dans les champs faibles. — Pour mesurer l'aimantation σH, rappelons-le, je désaimante sous tension nulle, puis j'applique la tension, et enfin le champ. J'ai porté sur la figure 15 la susceptibilité J/H, qui est toujours une fonction linéaire du champ :

$$J/H = \chi_{\sigma H} + R_{\sigma H} H.$$

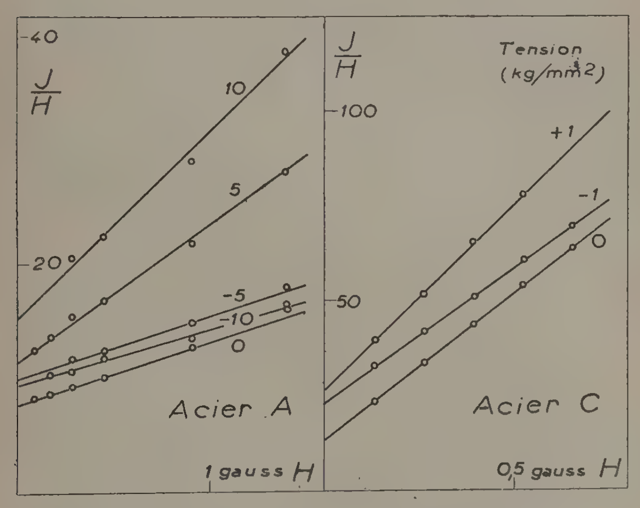


Fig. 15. — Aimantation σH sous différentes tensions.

Acier A :

σ (kg/mm²)	(Compressions)		0	(Tractions)	
	— 10	— 5		5	10
$\chi_{\sigma H}$ . . .	9,5	10,0	7,7	11,5	15,4
$R_{\sigma H}$ . . .	4,7	5,3	5,3	12,1	16,0
w_1	0,12	0,16		0,08	0,07

Acier C :

σ (kg/mm²)	— 1	0	+ 1
$\chi_{\sigma H}$	23	13,6	26,7
$R_{\sigma H}$	71	76,5	97,2
w_1	0,16		0,13

La susceptibilité est augmentée qu'il s'agisse d'une traction ou d'une compression : la courbe $\chi_{\sigma H} = f(\sigma)$ présente un point anguleux pour $\sigma = 0$ (fig. 19). Pour de faibles tensions, l'effet est proportionnel à la tension. Pour de fortes compressions il ne l'est plus, mais semble tendre vers une limite.

J'ai porté dans la dernière ligne :

$$w_1 = \frac{\chi_{\sigma H} - \chi_N}{R_N . |\sigma|}$$

qui, dans la théorie simplifiée exposée plus loin, devrait être constant.

18. Aimantation Hσ. — Pour mesurer l'aimantation Hσ, rappelons-le, je désaimante sous tension nulle, puis j'applique le champ, puis la tension :

a) Cycle de champ. — Ce cycle, que l'on ne peut obtenir que point par point, est représenté figure 16. Les tractions relèvent le cycle et les compressions l'abaissent, mais toutes deux diminuent le champ coercitif.

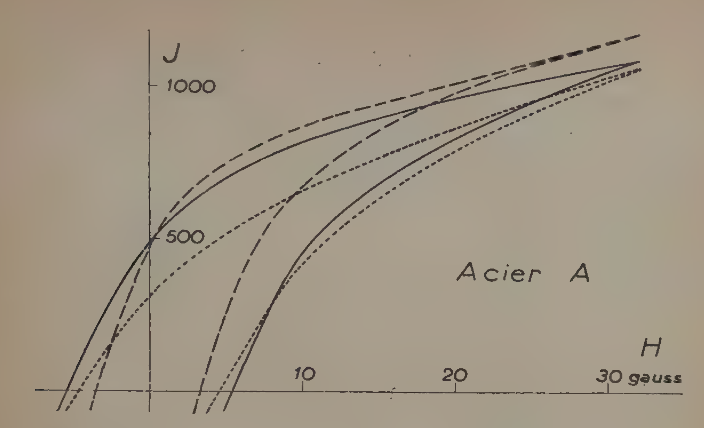


Fig. 16. — Aimantation Hσ : ——— Sans tension.
— — —Sous traction de 10 kg/mm². ....Sous compression de 10 kg/mm².

b) Champs faibles. — Il n'est pas possible de décrire de façon continue les courbes $J/H = f(H)$, mais nous pouvons les obtenir point par point. Ce sont toujours des droites, avec une bonne précision (fig. 17, 18).

Acier A :

	(Compressions)						(Tractions)					
$\sigma\left(\frac{kg}{mm^2}\right)$ . .	−9,9	−7,41	−4,94	−3,53	−2,12	0	0,71	2,12	3,53	4,94	7,41	9,9
$\chi_{H\sigma}$ . . . . $R_{H\sigma}$	23,4 3,2	22,0 3,6	18,7 4,3	16,4 4,6	13,3 5,0	7,7 5,3	11,0 5,2	17,0 4,4	23.2 4,8	28,8 7,8	45,6 8,5	68 8,5
w_1	0,62	0,67	0,66	0,67	0,63		0,82	0,68	0,60	0,53	0.56	0,61

Acier B :

σ (kg/mm²)	— 5,65	— 2,82	— 1,41	0	1,41	2,82	4,24	5,65
$\chi_{H\sigma}$ . . . . $R_{H\sigma}$	67 28	60 32	45 40	27,5 40	79 55	126 65	164 70	193 75
w_1	0,75	0,68	0,54		0,59	0,50	0,46	0,42

Acier C :

σ (kg/mm²)	− 1	0	+ 1
$\chi_{H\sigma}$	33,8	13,5	53,5
$R_{H\sigma}$	74,7	76,5	96,5
w_1	0,33		0,41

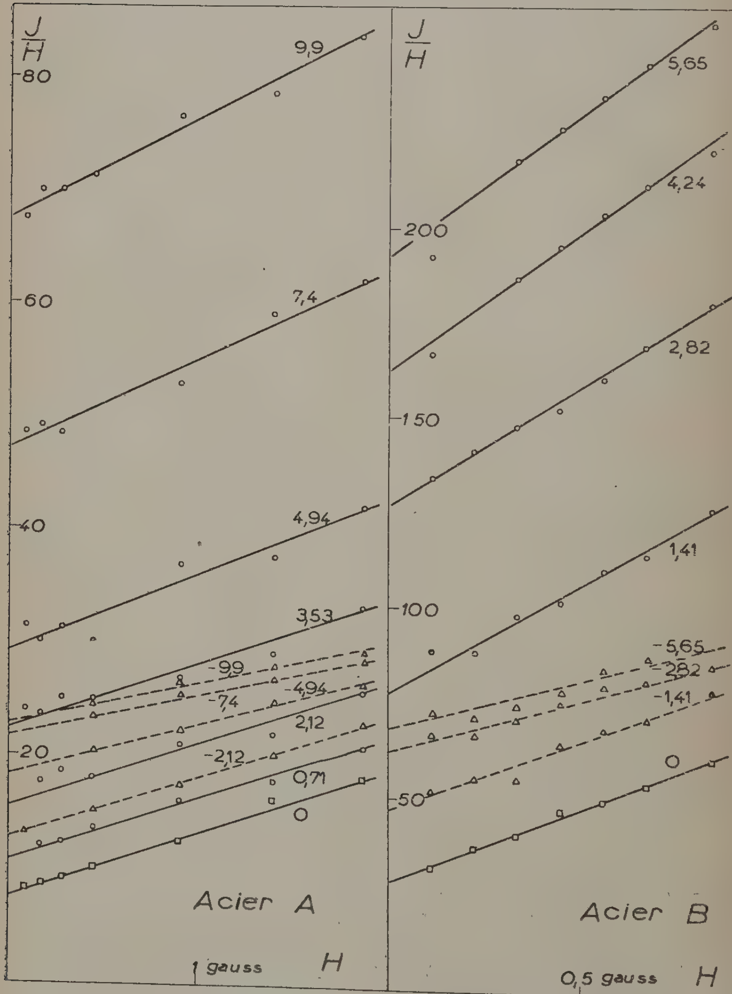


Fig. 17. — Aimantation $H\sigma$: ——— Traction. – – – Compression.

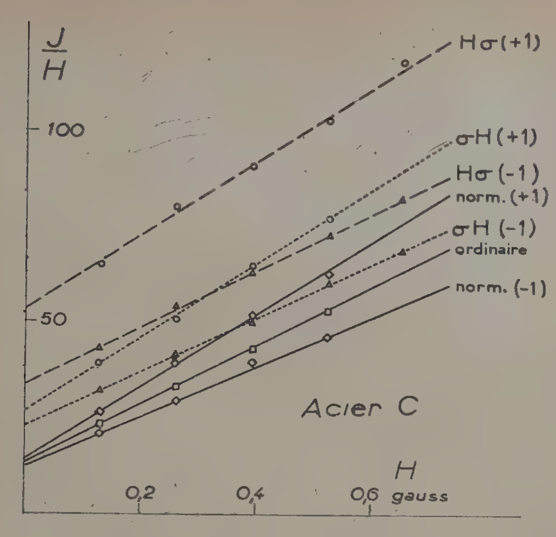


Fig. 18. — Différentes aimantations de l'acier extra-doux C (Tension : 1 kg/mm²).

C'est à l'aimantation normale sous la tension envisagée et non à l'aimantation ordinaire qu'il faut comparer les valeurs trouvées. On voit alors que les variations de R sont faibles devant celles de χ ; dans le cas de tractions $R_{H\sigma}$ et R_N sont même sensiblement égaux. On peut donc dire en première approximation que l'*effet* « Hσ » *est proportionnel au champ.*

χ est fortement augmenté par une traction comme par une compression : la courbe $\chi_{H\sigma} = f(\sigma)$ présente un point anguleux à l'origine (fig. 19). Toutefois, quantitativement, *les effets sont loin d'être les mêmes comme l'annonce a priori Brown* (cf. § 12) : une traction agit environ deux fois plus qu'une compression de même intensité. Nous en verrons plus loin la cause : c'est que l'effet envisagé est proportionnel à R, qui est lui-même modifié par la tension.

Dans la dernière ligne des tableaux précédents j'ai porté le rapport :

$$w_1 = \frac{\chi_{H\sigma} - \chi_N}{R_N \mid \sigma \mid} \left(\text{et non : } \frac{\chi_{H\sigma} - \chi}{R \mid \sigma \mid}\right).$$

Moyennant cette précaution la discontinuité des coefficients de Hσ disparaît à peu près complètement (fig. 21).

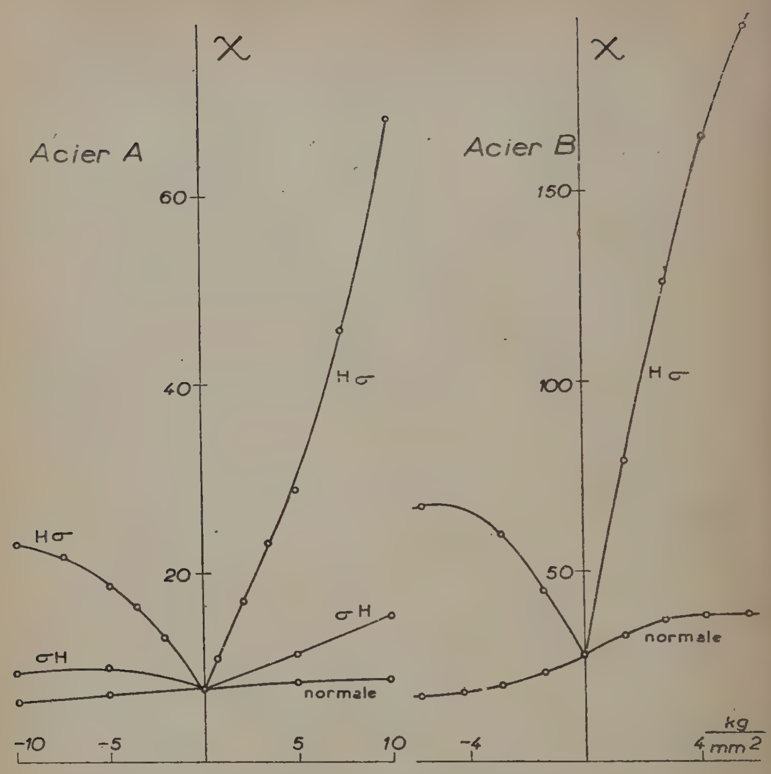


Fig. 19. — Susceptibilité initiale, fonction de la tension.

19. Etude des cycles de tension. — *a*) Suppression de la tension. — Si, *partant de l'aimantation normale* sous une tension σ, nous supprimons cette tension, l'opération est analogue à l'application d'une tension — σ à partir de l'aimantation ordinaire. On observe en effet un accroissement irréversible de l'aimantation.

L'aimantation finale est toujours de la forme $J = \chi' H + R' H^2$, les constantes χ' et R' ayant pour l'acier A les valeurs suivantes :

σ (kg/mm²)	— 10	— 5	0	5	10
χ'	21	17	7,7	22	28
R'	5,3	4,2	5,3	7,8	12,0
w_1	0,25	0,36		0,54	0,38

On ne retrouve cependant pas pour le rapport $w_1 = (\chi' - \chi)/R \mid \sigma \mid$ la valeur 0,6 ci-dessus.

Si, *partant de l'aimantation* σH, on supprime la tension, l'aimantation finale obtenue est sensiblement la même que si l'on était parti de l'aimantation normale.

Enfin, *si nous partons de l'aimantation* Hσ, la variation d'aimantation est négative lors d'une détraction, positive lors d'une décompression. Voici les variations de la susceptibilité J/H que j'ai observées, pour l'acier A :

H (gauss)		0,09	0,17	0,28	0,45	0,91	1,40	1,87
σ (kg/mm²)	10	−11,7	−11,5	−11,5	−11,8	−13,0	−10,5	−11,9
	5	−1,8	−2,4	−1.9	+0,2	−3,6		−2,4
	−5	1,9	1,7	1,7	1,9	2,1		3,3
	−10	5,3	7,0	7,0	7,2	7,3	8,5	8,8

L'effet est proportionnel au champ et croît beaucoup plus vite que la tension. C'est pourquoi Brown, opérant avec des tensions extrêmement faibles, ne l'a pas observé.

Il est nettement supérieur à la variation :

$$J - J_N = (\chi - \chi_N)H + (R - R_N)H^2$$

à laquelle on devrait s'attendre d'après les constatations du paragraphe précédent. C'est qu'ici intervient un phénomène distinct, la reptation, dont il me reste encore à parler.

b) Reptation du cycle de tension. — Si l'on instaure à nouveau la même tension σ, l'aimantation au lieu de reprendre la valeur $J_{H\sigma}$, prend une valeur supérieure. Ainsi pour l'acier A les valeurs successives de l'aimantation sont :

Dans un champ H = 0,17 gauss :

σ = 5 kg/mm² . .		6,90		7,25		7,47		7,64		7,70	
σ = 0	1,43		5,55		5,81		6,04		6,13		6,21

Dans un champ H = 0,45 gauss :

σ = 5 kg/mm² . .		16,8		18,4		19,1		19,5		19,8	
σ = 0	4,5		15,0		16,0		16,6		17,0		17,2

La figure 20 donne l'aspect de la reptation dans deux autres cas particuliers.

Il est très difficile d'apprécier les limites de ces suites car la convergence devient très lente, et les erreurs commises dans la lecture du fluxmètre s'accumulent. Il semble bien que, dans un champ

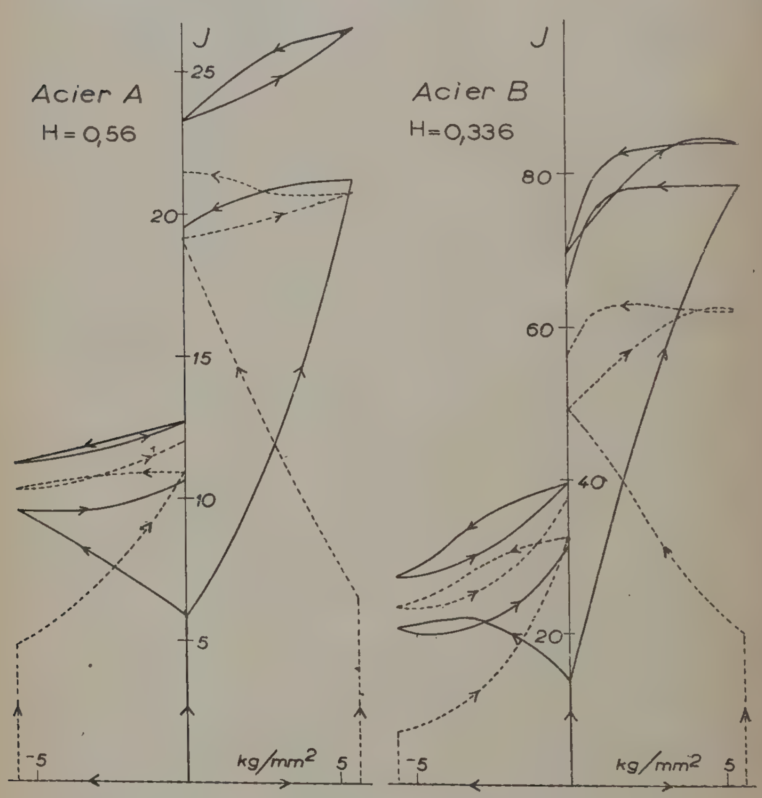


Fig. 20. — Reptation des cycles de tension.

magnétique donné, *le cycle limite obtenu soit indépendant de l'aimantation initiale,* pourvu qu'elle soit faible.

On doit rattacher à cette reptation la constatation suivante : le barreau étant aimanté dans un champ H sous tension nulle, exerçons une tension σ_1 (aimantation $H\sigma_1$) ; supprimons-la, puis rétablissons une tension σ_2 supérieure à σ_1. L'aimantation finale obtenue est supérieure à l'aimantation $H\sigma_2$, et ne la rejoint qu'asymptotiquement lorsque σ_2 croît.

Les nombres suivants, relatifs à l'acier extra-doux C, montrent que la reptation disparaît pour des tensions et des champs très faibles.

Accroissement total de J/H à la suite de cycles de tension de 1 kg/mm².

H	(Tractions)				(Compressions)				
	0,131	0,262	0,524	0,655	0,131	0,262	0,393	0,524	0,655
1 cycle. . .	41,2	44,6	47,0	53,9	19,8	22,3	20,1	21,8	22,3
2 cycles . .	41,6	46,3	50,4	60,4	19,8	22,3	20,1	22,8	24,7
3 cycles . .	41,4	47,0	54,7	62,8	19,8	22,3	20,1	23,2	26,4

c) Cycles de tension a partir de l'aimantation idéale. — En effectuant une désaimantation normale en présence d'un champ fixe, l'on obtient l'aimantation idéale pour la tension et le champ considérés. Voici des valeurs de la susceptibilité J/H correspondante (acier A) :

σ(kg/mm²)	— 10	— 5	0	5	10
H = 1,12 gauss. . .	141	150	181	225	297
H = 2,24 gauss. . .	114	126	155	184	207

Comme pour l'aimantation normale, une traction et une compression ont des effets opposés.

En appliquant et enlevant de nombreuses fois une tension donnée à un acier aimanté idéalement sous une tension quelconque on n'observe pas de reptation. Seul à la première application de la tension le résultat diffère un peu des suivants ; dès la deuxième application l'aimantation limite est atteinte, et elle ne diffère que très peu de l'aimantation idéale sous la tension correspondante.

IV. — Explication des phénomènes observés.

20. L'aimantation normale rend compte des modifications de l'opposition. — Lors d'une aimantation normale l'existence d'une tension extérieure fixe σ ne modifie en rien les lois de Rayleigh. La désaimantation normale sous tension n'est en effet autre chose qu'une idéalisation dans un champ $\pm$ W (cf. § 12). L'état de désaimantation duquel on part, représenté par le schéma 8*b*, est analogue à l'état de

désaimantation ordinaire, représenté par le schéma 2*b*. Or les lois de Rayleigh découlent directement de ce schéma.

C'est donc la variation sous l'effet d'une tension de l'opposition moyenne P_0 et du rapport L/l (rapport *grosso modo* proportionnel à la grandeur des domaines de Weiss) qui rendra compte des différentes aimantations normales (§ 2, *in fine*). On a d'après Néel :

$$P_0 = 0{,}6\ J_s \frac{\gamma_N}{R_N} \qquad L/l = 3{,}6 \frac{R_N J_s}{\gamma_N^2} .$$

Acier A.

σ (kg/mm²).	— 10	— 5	0	5	10
P_0 (baryes) .	2 310	2 020	1 510	1 120	940
L/l . . .	470	470	570	700	890

Acier B.

σ (kg/mm²) .	— 5,65	— 4,24	— 2,82	— 1,41	0	1,41	2,82	4,24	5,65
P_0 (baryes).	1 500	1 330	980	840	720	600	610	610	610
L/l . . .	260	270	340	340	340	340	300	280	280

Acier C.

σ (kg/mm²) . .	— 1	0	+ 1
P_0 (baryes). . .	2 4	185	158
L/l	2 570	2 650	2 930

Une compression augmente donc la valeur moyenne de l'opposition, une traction la diminue. L'opposition est moindre dans le fer doux recuit B (où les tensions internes doivent être bien plus faibles), mais elle y a une limite inférieure : il existe des causes d'opposition au déplacement des parois non influencées par une tension.

Quant au rapport L/l, il varie dans des proportions bien moindres.

21. Calcul théorique des différents effets observés. — L'introduction du champ équivalent à une tension permet de calculer théoriquement les autres aimantations à l'aide des lois de Rayleigh. Ce champ vaut

$+W$ ou $-W$ suivant qu'il s'agit d'une paroi de type A ou de type C au sens de Brown (cf. § 12).

a) DISCUSSION D'UNE HYPOTHÈSE IMPLICITE DE BROWN. — Notons d'abord que les parois A et C n'ont pas des surfaces totales égales, comme l'admet implicitement Brown. S'il en était ainsi, un champ les faisant se déplacer en sens inverse, la magnétostriction observée serait nulle, ce qui n'est pas vrai pour les polycristaux.

Toutefois cela n'influe guère sur l'effet de tractions. Nous aurons un ordre de grandeur du phénomène dans notre hypothèse simplificatrice du § 12 : supposons que l'aimantation spontanée soit partout parallèle ou perpendiculaire au champ. Soient dv_A, dv_B, dv_C les volumes balayés par les parois A, B, C respectivement, à l'intérieur de 1 cm³, lors d'une aimantation (comptés positivement dans le sens qui fait augmenter J). On a :

$$\lambda/\lambda_{100} = dv_A - dv_C$$
$$J/J_s = dv_A + dv_C + 2dv_B.$$

Des mesures de magnétostriction effectuées par M. Suchet au laboratoire d'Electrostatique et Physique du Métal ont donné, pour un tel acier et une aimantation comprise entre 50 et 150 u. e. m. :

$$\lambda = 0{,}8 . 10^{-12} . J^2.$$

Compte tenu de cette valeur et de $\lambda_{100}/J_s = 10^{-8}$ il vient :

$$\frac{\chi_A - \chi_C}{\chi} \doteq \frac{R_A - R_C}{R} \doteq \frac{\lambda/\lambda_{100}}{J/J_s} = 0{,}8 . 10^{-4}\ J.$$

Ces valeurs portées dans le calcul du § 12 donnent comme effet correspondant :

$$\Delta J = (\chi_A - \chi_C)W$$
$$= \chi . 0{,}8 . 10^{-4} . JW$$

ce qui est de l'ordre du 1/1 000 de la variation d'aimantation observée. Nous admettrons donc avec Brown :

$$\chi_A = \chi_C = \chi_{90}/2 \qquad R_A = R_C = R_{90}/2.$$

b) AIMANTATION σH. — Lorsqu'on désaimante par un recuit ou par un champ alternatif sous une tension différente, l'état de désaimantation obtenu est « anormal » : ce n'est plus celui à partir duquel les lois de Rayleigh s'appliquent et représenté schématiquement par la figure 2*b*.

Faisons le calcul en nous servant toujours de notre hypothèse simplificatrice du § 12. Nous ne nous occuperons que des *termes irréversibles dus aux parois à 90°*, les seuls qui provoquent un effet dans la théorie de Brown.

L'aimantation irréversible due aux parois A est :

$$J_A = R_A(W + H)^2.$$

Celle due aux parois C, comme dans mes expériences $H < 2W$:

$$J_C = -R_C W^2 + \frac{R_C}{2} H^2.$$

Au total, et en déduisant l'aimantation normale correspondante $(R_A + R_C)H^2$, l'effet vaut :

$$J_{\sigma H} - J_N = R_{90} WH - \frac{1}{4} R_{90} H^2. \qquad (H < 2W)$$

Dans le cas $H > 2W$ les parois C retourneraient sur la courbe de première aimantation et :

$$J_C = R_C(-W + H)^2 \qquad \text{et} \qquad J_{\sigma H} - J_N = R_{90} W^2.$$

Le résultat est le même dans le cas d'une compression, à condition de remplacer W par $|W|$.

Lorsqu'on supprime la tension, l'aimantation irréversible devient, dans le cas $H < W$:

$$J_{\sigma H, \sigma=0} = R_A(W + H)^2 - \frac{R_A}{2} W^2 - R_C W^2 + \frac{R_C}{2}(W + H)^2$$

$$J_{\sigma H, \sigma=0} - J_0 = \frac{3}{2} R_{90} WH - \frac{1}{4} R_{90} H^2.$$

Mais si $H > W$:

$$J_{\sigma H, \sigma=0} = R_A(W + H)^2 - \frac{R_A}{2} W^2 + R_C H^2$$

$$J_{\sigma H, \sigma=0} - J_0 = \frac{1}{4} R_{90} W^2 + R_{90} WH.$$

On peut de même calculer l'effet d'un cycle de tension entre la désaimantation et l'application du champ. Dans le cas où $H < W$ il vaut :

$$J_{\sigma, \sigma=0, H} - J_0 = \frac{1}{2} R_{90} WH - \frac{1}{2} R_{90} H^2$$

alors que dans le cas où $H > W$ il est nul.

c) Aimantation $H\sigma$. — Il nous faut modifier le calcul de Brown, car dans la plupart de mes expériences $W > 2H$, si bien que l'application de la traction entraîne les parois C sur la branche négative de la courbe de première aimantation. L'aimantation irréversible due aux parois A est $R_A(H + W)^2$, celle due aux parois C est $-R_C(H - W)^2$. L'effet d'une traction est donc au total :

$$J_{H\sigma} - J_N = 2R_{90} WH - R_{90} H^2.$$

A la détraction, rien de changé : l'effet est nul. Mêmes résultats lors de compressions, en remplaçant W par $|W|$.

d) Abandon de l'hypothèse simplificatrice. — Dans les formules précédentes W a la valeur donnée au § 12 :

$$W = \frac{3}{2}\frac{\lambda_{100}}{J_s}\sigma.$$

Si nous ne supposons plus la tension et le champ dirigés suivant des axes de facile aimantation, il faut, comme l'a montré Brown, remplacer le coefficient 3/2 par un coefficient plus faible, 0,844, et dans W^2 le coefficient 9/4 par 0,880. Si nous posons comme au § 12 :

$$\overline{W} = 2w\sigma \qquad \overline{W^2} = 8w'\sigma^2$$

il faut prendre :

$$w = 0{,}392\,\frac{\text{gauss}}{\text{kg/mm}^2} \qquad w' = 0{,}095\left(\frac{\text{gauss}}{\text{kg mm}^2}\right)$$

D'autre part, les deux cas envisagés pour chaque type d'aimantation ne sont pas aussi tranchés. Suivant l'orientation des axes de facile aimantation on peut se trouver dans l'un ou l'autre cas simultanément, si bien qu'on passe d'une formule à l'autre de façon continue. Un calcul exact sera fait dans un cas analogue, à propos de la variation d'aimantation provoquée par un champ magnétique transversal (cf. § 36).

Résumons pour finir les résultats auxquels nous a conduit la théorie de Brown :

$w\,\vert\sigma\vert$	$\frac{H}{4}$ $\frac{H}{2}$ H	
$J_{\sigma,\sigma=0,H} - J_0$	0	$R_{90}\left(w\,\vert\sigma\vert\,H - \frac{1}{2}H^2\right)$
$J_{\sigma H} - J_N$	$R_{90}\ 8w'\sigma^2$	$R_{90}\left(2w\,\vert\sigma\vert\,H - \frac{1}{4}H^2\right)$
$J_{\sigma H,\sigma=0} - J_0$	$R_{90}\left(2w\,\vert\sigma\vert\,H + 2w'\sigma^2\right)$	$R_{90}\left(3w\,\vert\sigma\vert\,H - \frac{1}{4}H^2\right)$
$J_{H\sigma} - J_N = J_{H\sigma,\sigma=0} - J_0$	$R_{90}\left(2w\,\vert\sigma\vert\,H + 2w'\sigma^2\right)$	$R_{90}\left(4w\,\vert\sigma\vert\,H - H^2\right)$

22. Comparaison avec l'expérience pour $w\,|\,\sigma\,| > H$. — a) Termes en $|\,\sigma\,|\,H$. — J'ai porté sur la figure 21 les coefficients expérimentaux des termes en $|\,\sigma\,|\,H$ pour différentes tensions et pour les divers types d'aimantation, divisés par la constante de Rayleigh normale R_N *correspondant à la tension envisagée* (w_1 dans les tableaux précédents). La dispersion des mesures est considérable, à cause de l'imprécision sur R_N pour une bonne part.

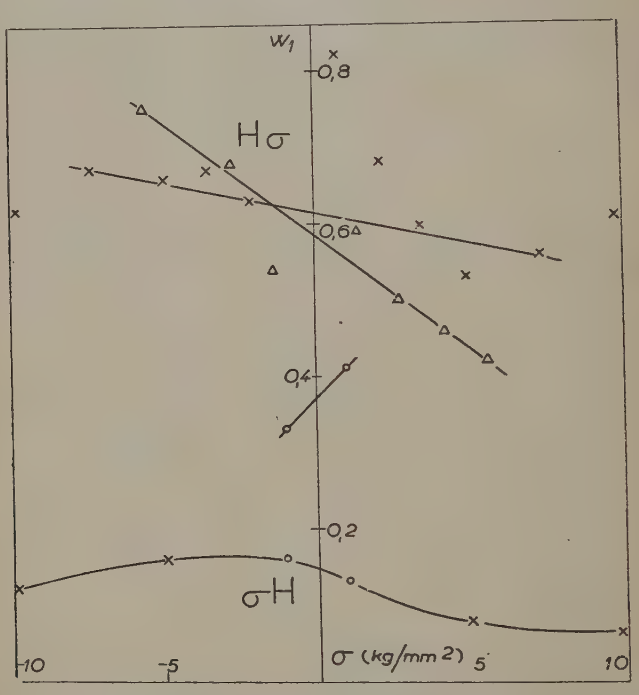


Fig. 21. — Aimantations $H\sigma$ et σH, rapportées aux valeurs normales.
× : Acier A. △ : Acier B. ⊙ : Acier C.

Pour l'aimantation $H\sigma$: $w_1 = 4R_{90}w/R$. On trouve alors pour les aciers A et B, au voisinage d'une tension nulle, $R_{90}/R = 0{,}38$, et pour l'acier extra-doux C : $R_{90}/R = 0{,}24$, valeurs nettement différentes de la valeur 0,50 admise par Brown.

Pour l'aimantation σH : $w_1 = 2R_{90}w/R$, ce qui donne pour A : $R_{90}/R = 0{,}12$ et pour C : $R_{90}/R = 0{,}19$.

Si pour l'acier extra-doux C l'accord est assez convenable, pour l'acier A le désaccord est très net : *l'effet* σH, *qui devrait être la moitié de l'effet* $H\sigma$, *en est seulement le sixième.*

Ce désaccord se trouve accentué lors des phénomènes d'accommo-

dation du cycle de champ (diminution progressive de $J_{\sigma H}$) et de reptation du cycle de tension (augmentation progressive de $J_{H\sigma}$). Il doit donc avoir même origine : une différence de structure magnétique dans les deux cas.

b) Termes en H^2. — Ce terme, qui devrait être dans tous les cas négatif, est presque toujours positif.

On peut qualitativement rendre compte de ce désaccord en admettant l'existence dans tous les cas d'un terme supplémentaire en $|\sigma| H^2$, probablement lié à la reptation. C'est ce que semble montrer le tableau suivant, relatif à l'acier A, où j'ai désigné par DH^2 le terme supplémentaire. L'imprécision des mesures n'en permet pas une étude plus poussée.

σ (kg/mm²).	— 10	— 5	+ 5	+ 10
(1) $R_{\sigma H} - R_N = -\frac{R_{90}}{4} + D$.	1,9	1,7	4,3	6,2
(2) $R_{H\sigma} - R_N = -R_{90} + D$.	0,4	0,7	0	— 1,3
(3) $R_{H\sigma,\sigma=0} - R_N = -R_{90} + D$.	2,5	0,6	0	2,2
R_{90} tiré de (1) et (2)	2,0	1,3	5,7	10,0
R_{90} calculé à partir de : $\chi_{H\sigma} = 4w \mid \sigma \mid R_{90}/R$	1,1	1,5	2,6	7,6
D tiré de (1) et (2)	2,4	2,0	5,7	8,7
D tiré de (1) et (3)	1,7	2,1	5,7	7,5

c) Accommodation des cycles de champ et reptation des cycles de tension. — Les calculs du § 21, qui ne font que compléter le travail de Brown, ne rendent pas compte de ces deux effets.

Ils sont très généraux, puisqu'on les observe lorsque la variable « tension » est remplacée par la variable « température » (cf. p. ex. Chour et Drojjina (67)), ou par la variable « champ magnétique transversal » (cf. 5e partie).

Ces deux effets ne sont que deux aspects d'un même phénomène. Cela est évident dans le cas d'un champ magnétique transversal (cf. § 37, *a*). Pour le voir ici il faut énoncer l'accommodation du cycle sous la forme suivante : lors d'une commutation du champ la variation d'aimantation observée est supérieure à celle prévue par les lois de Rayleigh, d'une quantité qui décroît et tend vers zéro lors des commutations successives.

J'ai montré que ce phénomène, à peu près inexpliqué jusqu'ici, existait déjà lors de cycles de champ suffisamment grands (mais encore nettement inférieurs au champ coercitif) (cf. § 5). Il est une manifestation de l'impuissance du schéma de Preisach-Néel à décrire complètement l'aimantation dans des champs faibles où pourtant les lois de Rayleigh sont encore approximativement valables.

23. Comparaison avec l'expérience, pour $w \mid \sigma \mid < H$. — *a*) Effet magnétique de cycles de compressions très faibles. — En vue d'une étude ultérieure de l'action des chocs, j'ai étudié l'action de très faibles cycles de compression à champ constant, lorsque $w \mid \sigma \mid$ est du même ordre de grandeur que H ou même nettement inférieur. Voici, pour l'acier demi-dur A, les valeurs du rapport $\Delta J_1 / H \mid \sigma \mid$, ΔJ_1 étant la variation d'aimantation lors du premier cycle de compression.

σ (kg/mm²)		— 10	— 5	— 1	— 0,5
$w \mid \sigma \mid$ (gauss)		3,92	1,96	0,39	0,196
H (gauss) .	0,17	2,40	2,83	3,30	3,47
	0,45	2,16	2,48	2,91	3,09
	0,91	2,03	2,40	2,67	2,90
	1,40	1,98	2,28	2,54	2,80
		$w \mid \sigma \mid > H$		$w \mid \sigma \mid < H$	

Ce rapport, qui d'après la théorie de Brown devrait diminuer de la valeur $4wR_{90}$ à la valeur $2wR_{90}$ lorsque la compression diminue, *augmente au contraire.*

Lorsque les tensions sont très faibles, les phénomènes de traînage ne sont plus négligeables. Je reviendrai là-dessus à propos des tensions développées par de petits chocs (cf. § 30). Mais cet effet de second ordre ne peut évidemment rendre compte du gros désaccord trouvé.

b) Conclusion. — La théorie de Brown, qui suppose que le rapport des surfaces des parois à 90° et à 180° (caractérisé par R_{90}/R) est constant, est donc insuffisante à expliquer les faits. Même avec l'amélioration que j'y ai introduite en tenant compte de la variation sous l'effet de la tension des coefficients des lois de Rayleigh, on aboutit à de très gros désaccords : Pour le même acier, pareillement désaimanté, suivant le type d'aimantation envisagé et l'ordre de grandeur des tensions appliquées on trouve pour R_{90}/R des valeurs variant de 0,13 (aimantation σH) à 0,70 (dernier tableau).

On est même en droit de se demander si le champ magnétique fictif

agissant sur les parois à 90° est bien la cause prépondérante des phénomènes observés, c'est-à-dire de douter de la théorie de Brown. Nous la conserverons toutefois, faute d'une autre plus satisfaisante.

QUATRIÈME PARTIE

EFFETS MAGNÉTIQUES DES CHOCS

24. Etat actuel de la question. — *a*) Effet de chocs successifs. — La variation d'aimantation d'un corps ferromagnétique par chocs est connue de longue date (Gilbert, 1600), mais demeure très mal connue. Le problème n'a guère intéressé de nos jours que des techniciens, en vue de la fabrication d'aimants permanents qui soient stables au choc (72, 73, 74). Leurs chocs sont fort mal définis : il est question de « 20 coups de marteau énergiques » ou de « secousses à l'intérieur d'une boîte cylindrique ». Le plus souvent le vieillissement métallurgique doit s'ajouter aux effets purement physiques.

On peut donc se demander si des variations successives d'aimantation subsisteraient pour des chocs parfaitement identiques. Les vieilles expériences de Berson (68), d'Ascoli (69), de Becknell (75) permettent de répondre affirmativement.

Suivant quelle loi la variation d'aimantation dépend-elle du nombre de coups ? Ascoli, se servant d'un balistique, trouve que l'aimantation rémanente du fer et des aciers décroît suivant la loi :

$$\Delta J_r = B \frac{n^{0,9}}{K + n^{0,9}}.$$

La variation tend donc vers une limite B pour n infini. Par contre, Lange et Fink (77), se servant d'un magnétomètre, trouvent que l'aimantation d'un acier initialement placé dans son champ coercitif varie suivant une loi logarithmique :

$$J_n = \frac{\log 4n}{\log 4} J_1.$$

Cette contradiction n'est qu'apparente, car la formule d'Ascoli, avec $K = 2,55$, donne les mêmes valeurs que celle de Lange pour les 16 premiers chocs à 3 o/o près. Et, pour un très grand nombre de chocs, la méthode balistique n'offre plus aucune précision.

Lange et Fink ont d'ailleurs noté (fait que j'ai également remarqué) que cette loi n'est qu'une loi globale moyenne, les variations d'aiman-

tation à chaque coup pouvant être supérieures ou inférieures à la valeur prévue.

Dans un mémoire déjà amplement cité (65) W. F. Brown a calculé l'action de chocs très faibles. Sa théorie indique que tout l'effet doit être obtenu lors du premier choc; ses expériences montrent que 90 o/o en est obtenu.

b) Variations d'aimantation en différents points du cycle d'hystérésis. — En général l'effet du choc a été étudié à la rémanence. Récemment Gerlach (78) a tracé les courbes de première aimantation et d'hystérésis d'une éprouvette de nickel à la suite d'un nombre donné de chocs bien définis. Il a trouvé que, pour les courbes relatives à différentes intensités de choc, le produit $\chi . H_c$ était sensiblement constant. Il a également observé que l'effet magnétique des chocs était le même à 100° C qu'à 11° C.

On peut rapprocher de l'action de chocs successifs l'action de vibrations mécaniques. Russell (70, 71) accrochait simplement le fil à étudier à une sonnette électrique, aussi ne peut-on rien tirer de son étude, fort sérieuse par ailleurs. Plus récemment Schmid et Jetter (76) se sont servis d'un vibreur à magnétostriction. Pour avoir un état vibratoire homogène ils soumettaient le fil de nickel étudié à des ondes progressives. Dans un champ alternatif de faible amplitude (0,08 à 1 gauss) la surface des boucles d'hystérésis, l'aimantation maxima, la force coercitive et la rémanence passent par un maximum pour une tension alternative de 0,09 kg/mm².

Aucun auteur n'a donc jusqu'ici cherché à expliquer *quantitativement* l'action des chocs par les tensions qu'ils développent. Brown admet l'identité des effets d'un choc, qui dure moins d'un millième de seconde, et d'une tension, établie pendant plusieurs minutes. Cela n'est pas évident, et j'ai entrepris de le vérifier expérimentalement.

25. Montage mécanique. — Le seul choc qui ait été mécaniquement parfaitement étudié est le choc en bout de deux barreaux coaxiaux, et encore cette étude est-elle relativement récente (cf. historique, au début de l'appendice II). Aussi ai-je fait se heurter en bout deux barreaux identiques, coupés dans la barre d'acier mi-dur A dont les propriétés magnétiques sont parfaitement connues.

Leur longueur est 900 mm., le diamètre de leur section 30 mm.; pour les chocs réalisés tout flambage est impossible. Leurs faces en regard ont été arrondies (rayon de courbure : 56 mm.).

Ils sont suspendus bout à bout, perpendiculairement au champ magnétique terrestre, à 4 fils de nylon chacun, de longueur réglable au moyen de clefs. Le nylon constitue le fil de choix pour un tel montage, et on parvient avec lui à un arrêt parfait du barreau heurtant (ce qui permet pratiquement une vérification de la correction du choc).

Les deux pendules ainsi constitués ont même période que des pendules simples de 394,5 mm. La vitesse au moment du choc est donc, si x est l'écartement horizontal à partir de la position d'équilibre, à l'instant initial :

$$v = x(g./39,45)^{\frac{1}{2}} = 5,0.x \text{ cm./sec.}$$

On trouvera dans l'appendice II le calcul des efforts développés lors du choc.

Pour lâcher le barreau heurtant, je fais sauter le crochet qui le retient à l'aide d'un petit levier actionné à distance par un fil. A la suite du choc, ce barreau reste immobile et la barre heurtée, projetée en avant, doit être arrêtée et bloquée sans heurts après un parcours le plus faible possible. Pour éviter un ébranlement général du bâti, j'absorbe l'énergie du barreau heurté en le freinant par une bande de caoutchouc solidaire d'une grosse masse de fonte qui repose sur du caoutchouc mousse. De plus, le barreau porte à son extrémité un petit coin en laiton qui se glisse sous une plaquette du même métal fixée à la grosse masse, grâce à l'élasticité des fils de suspension, et empêche le barreau de revenir en arrière.

26. Montage magnétique. — *a*) Circuits divers. — Le barreau heurté est placé à l'intérieur de deux solénoïdes de 30 cm. de long chacun, entre lesquels est placée la bobine de mesure. Chaque solénoïde a deux enroulements, l'un pour l'aimantation, l'autre pour la désaimantation. La bobine de mesure (206 + 10 spires sur 3 cm. de long) est reliée à un galvanomètre balistique ou à un galvanomètre suramorti de Kipp (cf. appendice I).

b) Le joug magnétique. — Il faut assurer le retour des lignes de force par un joug, sans quoi :

1° Le coefficient de champ démagnétisant est trop élevé et la

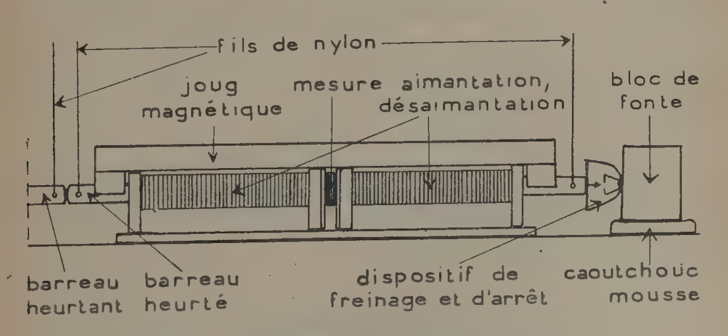


Fig. 22. — Schéma de l'appareil à chocs.

variation d'aimantation ne se fait plus à champ constant comme dans nos expériences statiques (cf. le travail de Lange et Fink).

2° Le barreau heurtant s'aimante à chaque choc (il doit être en acier pour être identique au barreau heurté), ce qui modifie à la fois le choc, l'aimantation du barreau heurté et le courant induit dans le circuit de mesure.

Aussi avons-nous prévu un joug d'acier doux de 31 cm² de section, séparé du barreau par deux entrefers de 5 mm. ; il est représenté figure 22. Ce joug n'est suffisant que dans les champs faibles.

c) Calcul des champs magnétisant et démagnétisant. — L'application du théorème d'Ampère conduit à une relation entre le champ H et l'aimantation J au milieu de la barre d'une part, le courant magnétisant i d'autre part :

$$4\pi n \frac{i}{10} = \mathrm{HS}_0 \int_{\text{fer}} \frac{dl}{\mathrm{S}} + (\mathrm{H} + 4\pi \mathrm{J})\mathrm{S}_0 \int_{\text{air}} \frac{dl}{\mathrm{S}}.$$

D'où, tant que la forme des lignes de force ne varie pas :

$$\mathrm{H} = ki - \mathrm{NJ}, \qquad k \text{ et N étant deux constantes.}$$

Comme la relation $\mathrm{H} = f(\mathrm{J})$ est connue pour l'échantillon étudié, on peut facilement atteindre k et N expérimentalement. Pour différentes valeurs de i j'ai trouvé les valeurs suivantes pour J, et en ai déduit les valeurs suivantes pour H :

i . .	0,10	0,15	0,20	0,25	0,50	1,00	1,50
J . .	8,0	13,7	20,4	28,0	83,4	228	377
H .	0,70	1,04	1,37	1,68	3,10	5,40	7,65

Pour i supérieur à 1,8 A environ, le barreau va se coller contre les pièces polaires (le joug a été mis au-dessus du barreau pour éviter la rupture des fils de suspension).

Dans le plan (k, N) à chaque valeur de i correspond une droite. Toutes ces droites passent au voisinage du point :

$$k = 7,85 \qquad \mathrm{N} = 0,010.$$

En toute rigueur ces droites sont tangentes à une courbe : k et surtout N augmentent tous deux avec la perméabilité (on tend vers le coefficient de champ démagnétisant correspondant au barreau isolé : N = 0,021).

27. Aspect du phénomène. — *a*) Variation d'aimantation en fonction du nombre de chocs. — Dans le domaine des champs faibles où

e me cantonne, la loi logarithmique de Lange et Fink n'est plus valable. Les variations successives d'aimantation forment une série géométrique plutôt qu'une série harmonique et l'on tend vers une limite, d'autant plus rapidement que le champ est plus faible. Voici par exemple les augmentations successives j_n de J pour une vitesse d'impact de 25 cm/sec. Rappelons qu'il s'agit de l'acier mi-dur A, de susceptibilité initiale $\chi = 7{,}7$, constante de Rayleigh $R = 5{,}3$ et champ coercitif $H_c = 5{,}3$.

H (gauss)	J	1er j_1	2e j_2	3e j_3	4e j_4	5e j_5	6e choc j_6	Total ΔJ_∞	$\frac{j_1}{\Delta J_\infty}$
0,055	0,4	0,068	0,0055	0,0006				0,074	0,92
0,106	0,9	0,117	0,020	0,008	0,003			0,15	0,78
0,36	2,8	0,320	0,080	0,025	0,009	0,003		0,44	0,73
0,70	8,0	0,500	0,130	0,050	0,019	0,006	0,002	0,71	0,70
1,04	13,7	0,670	0,230	0,100	0,047	0,025	0,012	1,09	0,615
1,37	20,5	0,810	0,290	0,130	0,070	0,043	0,028	1,41	0,575

b) Indépendance vis-a-vis de l'aimantation (faible) initiale. — Sous l'action de chocs d'intensité donnée, dans un champ faible donné, l'aimantation limite atteinte ne dépend pas de l'aimantation avant les chocs, pourvu qu'elle soit inférieure à cette limite et faible en valeur absolue.

On aura en particulier la même aimantation limite en frappant préalablement le barreau dans un champ plus faible.

Ou bien, le champ étant établi, en imposant préalablement au barreau des chocs plus faibles. Il y a dans ce cas une loi d'additivité terme à terme des variations d'aimantation à chaque choc. Un exemple fera mieux comprendre.

Le barreau étant aimanté dans un champ de 0,70 gauss ($J = 8{,}0$), faisons-lui subir des chocs avec une vitesse d'impact $v = 25$ cm/sec. Les variations successives d'aimantation au milieu de la barre sont :

$$\Delta J = 0{,}50 + 0{,}13 + 0{,}05 + 0{,}02 + 0{,}006 + 0{,}002 + \ldots = 0{,}71.$$

La limite étant ainsi atteinte, frappons avec $v = 50$ cm/sec. On observe de nouvelles variations de l'aimantation :

$$\Delta J' = 0{,}48 + 0{,}20 + 0{,}08 + 0{,}03 + 0{,}012 + 0{,}005 + \ldots = 0{,}81.$$

En effectuant uniquement des chocs avec $v = 50$ cm/sec., les variations d'aimantation sont :

$$\Delta J'' = 0{,}98 + 0{,}30 + 0{,}13 + 0{,}06 + 0{,}03 + 0{,}006 + \ldots = 1{,}51.$$

On voit que terme à terme, dans les limites de fidélité des mesures, on peut écrire :

$$\Delta J'' = \Delta J + \Delta J'.$$

Si, la limite pour des chocs donnés étant atteinte, on provoque des chocs plus faibles, l'aimantation ne varie pas.

28. Dépendance vis-à-vis du champ et de l'intensité du choc. — *a*) Valeurs expérimentales. — La variation d'aimantation ΔJ par choc, dans les champs faibles, croît un peu moins vite que le champ.

D'autre part, elle est assez exactement proportionnelle à la vitesse d'impact, mais cette vitesse d'impact ne donne qu'une mesure grossière de l'intensité du choc. Pour des compressions très lentes et faibles, les variations de perméabilité, les variations de réluctance du barreau et les variations de flux d'induction en son milieu sont, au second ordre près, proportionnelles à la valeur moyenne de la pression dans toute la longueur du barreau; $\bar{\sigma}(t)$. Je mesurerai donc l'intensité du choc par la *valeur maxima dans le temps que prend cette pression instantanée moyenne*, $\bar{\sigma}_{max}$. On en trouvera le calcul à la fin de l'appendice II.

Le tableau ci-dessous donne le rapport $\frac{\Delta J}{H . \bar{\sigma}_{max}}$ (ΔJ en u. e. m., H en gauss, $\bar{\sigma}_{max}$ en kg/mm²) pour différents champs et différentes vitesses d'impact. Le premier nombre de chaque case correspond à la variation d'aimantation lors du premier choc, $\Delta J_1 = j_1$, le deuxième à la variation d'aimantation totale ΔJ_∞.

H (gauss). . . .		0,053	0,106	0,17 (interpolé)	0,36	0,45 (interpolé)	0,70	0,91 (interpolé)	1,04	1,40
v (cm/s)	$\bar{\sigma}_{max}$ (kg/mm²)									
12,5	0,160						2,50 *3,57*			
25	0,355	3,62 *3,94*	3,11 *3,98*	2,92 *3,9*	2,50 *3,54*	2,35 *3,4*	2,01 *2,90*	1,88 *2,9*	1,81 *2,95*	1,66 *2,90*
50	0,77						1,82 *2,80*			
75	1,20						1,89 *3,10*			

J'ai fait des mesures pour des chocs plus faibles, mais là apparaissent des phénomènes de traînage magnétique, que je crois être le premier à signaler et sur lesquels je reviendrai un peu plus loin.

b) INFLUENCE DU CHAMP DÉMAGNÉTISANT. — En vue de la comparaison avec des mesures statiques, effectuées en l'absence de champ démagnétisant, ces résultats doivent être modifiés. La variation d'aimantation ΔJ due au choc s'accompagne d'une variation $N\Delta J$ du champ démagnétisant, ce qui diminue de $\chi N \Delta J$ l'aimantation. Il faut donc multiplier par $\frac{1}{1-\chi N} = 1{,}083$ les rapports obtenus.

On trouve en particulier pour $v = 25$ cm/s ($\bar{\sigma}_{max} = 0{,}355$ kg/mm²) :

H (gauss) . .	0,17	0,45	0,91	1,40
$\Delta J_1/H\bar{\sigma}_{max}$ . . .	3,16	2,54	2,04	1,80
$\Delta J_\infty/H\bar{\sigma}_{max}$ . .	*4,2*	*3,6*	*3,2*	*3,2*

29. Comparaison avec l'effet de compressions lentes. — *a*) EFFET DE CYCLES DE COMPRESSIONS. — L'application lente d'une compression uniforme σ, puis sa suppression lente au bout d'un temps relativement long (quelques secondes), provoque une variation ΔJ_1 de l'aimantation. A la suite d'un très grand nombre de tels cycles de tension la variation totale d'aimantation atteint une limite ΔJ_∞. Voici, pour une compression $\sigma = 0{,}355$ kg/mm², les valeurs des rapports $\Delta J_1/H\sigma$ (extrapolées à partir des valeurs données au § 23) et (en italique) $\Delta J_\infty/H\sigma$.

H (gauss) . .	0,17	0,45	0,91	1,40
$\Delta J_1/H\sigma$	3,52	3,14	2,97	2,88
$\Delta J_\infty/H\sigma$		*3,6*	*3,3*	*3,5*

En comparant ce tableau au précédent on constate que *les variations d'aimantation lors du premier choc valent 90 o/o à 63 o/o* des variations lors du premier cycle de compression équivalent ; la différence entre les deux effets s'accentue lorsqu'on passe de champs très faibles (de l'ordre de $H_c/50$) à des champs faibles (de l'ordre de $H_c/5$).

Les variations d'aimantation à la suite d'un très grand nombre de chocs valent 100 o/o à 92 o/o des variations à la suite d'un très grand nombre de cycles de compression. Dans des champs très faibles les deux effets sont identiques.

b) Influence des courants induits. — Ces résultats paraissent surprenants au premier abord si l'on songe aux courants de Foucault importants qui naissent dans ce barreau de 30 mm. de diamètre. Un calcul classique (cf. appendice III) montre que les variations d'aimantation ne peuvent s'établir qu'avec une constante de temps fondamentale T_1 :

$$T_1 = \frac{\pi\mu D^2}{\rho c_1} = \frac{\pi \times 140 \times 3^2}{11\,000 \times (2{,}40)^2} = \frac{1}{16}.$$

Lors d'un choc, la compression ne subsiste que pendant environ 2/10 000 sec., et pendant ce temps la variation d'aimantation ne peut être que 3/1 000 de la valeur prévue.

En réalité, *ce calcul, qui suppose la perméabilité réversible, est inapplicable ici*. Les variations d'aimantation provoquées par un choc proviennent de déplacements irréversibles de parois qui sont bien ralentis par les courants induits, mais peuvent se poursuivre d'eux-mêmes après que la cause qui les a provoqués ait cessé.

Nous devons considérer quatre stades lors du choc :

1° Il s'établit, en un temps de l'ordre de 1/10 000 sec., une compression moyenne $\overline{\sigma}_{max}$ équivalente à un champ magnétique — W, o ou W suivant le type de paroi considéré. (Lorsque la vitesse d'impact est $v = 25$ cm/sec, $W = 0{,}784\,\overline{\sigma}_{max} = 0{,}278$ gauss). Simultanément apparaît un champ $-h$ dû aux courants induits, tel que la variation du flux d'induction soit nulle :

$$(1) \qquad -h + 4\pi\Delta J_1 = 0 \text{ (}^1\text{)}.$$

2° La compression $\overline{\sigma}_{max}$ disparaît très rapidement. Il subsiste des vibrations résiduelles alternatives bien plus faibles.

3° Le champ $-h$ s'atténue exponentiellement, avec une constante de temps plus longue.

4° Les vibrations résiduelles s'atténuent lentement.

Je vais calculer dans la théorie de Brown, avec l'hypothèse simplificatrice sur l'orientation des cristaux faite aux §§ 12 et 21, les variations correspondantes de l'aimantation, *en négligeant d'abord l'effet des vibrations résiduelles*. Comme ici la tension est très faible, nous sommes cette fois dans les conditions implicitement admises par

(1) La méthode classique conduirait à poser :

$$\mathcal{H} = H + WH_1 + \frac{W^2}{2} H_2 + \dots$$

et à écrire :

$$\frac{d}{dW}(\mathcal{H} + 4\pi J) = 0.$$

Cette dernière équation est fausse, par suite des lois de Rayleigh.

Brown : $W + h < 2H$. S'il n'y avait pas de courants induits, la variation d'aimantation serait :

$$\Delta J_0 = R_{90}\left(HW + \frac{W^2}{4}\right). \tag{2}$$

1° $\pm W$ *et* $-h$ *s'établissent simultanément.* — J'admets que les lois de Rayleigh restent toujours valables pour chaque type de paroi pris séparément. Avec les notations déjà utilisées les variations d'aimantation relatives aux trois types de parois sont :

$$\Delta J_A = -\chi_A(W + h) - \frac{R_A}{2}(W + h)^2$$

$$\Delta J_B = -\chi_B h - \frac{R_B}{2} h^2$$

$$\Delta J_C = \chi_C(W - h) + R_C(W - h)(2H + W - h).$$

Soit au total pour la première phase du choc :

$$\Delta J_1 = -\chi h + R_{90}\left[H(W - h) + \frac{W^2 + h^2}{4} - \frac{3}{2} Wh\right] - R_{180}\frac{h^2}{2}.$$

Cette variation d'aimantation est extrêmement faible en vertu de l'équation (1).

2° $\pm W$ *disparaît.* — La variation d'aimantation correspondante est nulle :

$$\Delta J_2 = 0.$$

3° $-h$ *disparaît.* — Les variations d'aimantation relatives aux trois types de parois sont :

$$\Delta J_A = \chi_A h + \frac{R_A}{2} h(2W + h)$$

$$\Delta J_B = \chi_B h + \frac{R_B}{2} h^2$$

$$\Delta J_C = \chi_c h + \frac{R_C}{2} h^2.$$

Soit au total pour la troisième phase du choc :

$$\Delta J_3 = \chi h + R_{90}\frac{Wh}{2} + R\frac{h^2}{2}.$$

La variation totale d'aimantation lors du choc (qui se produit presque en entier lors de la troisième phase) est donc :

$$\Delta J = \Delta J_1 + \Delta J_2 + \Delta J_3 = R_{90}\left[H(W - h) + \frac{W^2}{4} - Wh + \frac{3h^2}{4}\right].$$

Soit, en comparant à (2) et négligeant les termes en h^2 :

$$\Delta J = \Delta J_0 - R_{90}(H + W)h. \tag{3}$$

L'équation (1) détermine h :

(4) $$h = \frac{\Delta J_0}{\frac{1}{4\pi} + \chi + R_{90}\left(H + \frac{3}{2} W\right)}.$$

(5) $$\boxed{\frac{\Delta J}{\Delta J_0} = 1 - \frac{R_{90}(H + W)}{\frac{1}{4\pi} + \chi + R_{90}\left(H + \frac{3}{2} W\right)}}$$

Numériquement, pour des vitesses d'impact de 25 cm/sec, $W = 0{,}278$ gauss ; $\chi = 7{,}7$; quant à R_{90}, sa valeur est mal connue. Des valeurs de :

$$\Delta J_0/H\sigma = R_{90}\left(0{,}784 + 0{,}19\,\frac{\sigma}{H}\right)$$

données au § 29 on tire $R_{90} = 3{,}4$; heureusement l'expression ci-dessus n'est qu'une fonction lentement décroissante de R_{90}. On aboutit alors aux valeurs suivantes :

H	0,17	0,45	0,91	1,40
ΔJ_0	0,212	0,50	0,96	1,43
h.	0,024	0,053	0,092	0,125
$\frac{\Delta J}{\Delta J_0}$ { calculé . . .	0,84	0,77	0,67	0,59
$\frac{\Delta J}{\Delta J_0}$ { observé . . .	0,90	0,81	0,69	0,63

Il subsiste un désaccord de 7 o/o environ en faveur des expériences de choc. D'autre part la constante de temps des courants induits n'intervient pas dans les formules écrites ; or l'expérience suivante montre qu'elle joue un certain rôle :

J'ai renforcé les courants induits en entourant le barreau de fer d'un tube de cuivre de 3 mm. d'épaisseur, ce qui multiplie leur constante de temps fondamentale par 3,4 (cf. Appendice III). La variation d'aimantation lors du premier choc est diminuée de 10 o/o environ, celle à la suite d'un grand nombre de chocs de quelques o/o.

c) Influence des vibrations résiduelles. — Ces derniers désaccords peuvent être expliqués par l'influence des vibrations résiduelles. Elles équivalent à un champ magnétique alternatif dont l'amplitude W' décroît à partir de 0,03 gauss environ (pour $v = 25$ cm/sec) jusqu'à zéro.

Leur action sur les parois C est de l'ordre de $W'h$, donc négligeable. Sur les parois A elle dépend de la valeur maximum de $W' - h$. Si la décroissance de h est plus lente que celle de W', $W' - h$ reste

toujours négatif et les vibrations résiduelles sont sans action sur les parois A ; il doit en être ainsi avec le tube de cuivre coaxial. Mais si le champ h décroît plus vite que W′, comme c'est en général le cas, le maximum de $W' - h$, soit W″, est positif et l'on observe une dernière variation de l'aimantation :

$$\Delta J_4 = R_{90} H W''.$$

Il faut alors ajouter à l'expression (5) de $\Delta J / \Delta J_0$ un terme W''/W, qui rend compte des 7 o/o expérimentaux.

d) Reptation et effet cumulatif de chocs successifs. — L'effet cumulatif de chocs successifs, inexpliqué jusqu'à présent, résulte donc de trois phénomènes superposés :

1° *La reptation des cycles d'hysterésis.* — Ce fait, général dans les champs relativement forts auxquels correspondent les compressions envisagées, doit être dû à une réorganisation progressive de la structure magnétique de l'échantillon.

2° *L'élimination progressive de l'effet inhibiteur des courants induits.* — Un grand nombre de chocs permet à l'aimantation d'atteindre la valeur correspondant aux phénomènes lents, ce qu'un seul choc ne parvient qu'incomplètement à réaliser. C'est ce phénomène qui doit être primordial dans les champs de l'ordre de grandeur du champ coercitif, et qui rendrait peut-être compte de la loi logarithmique de Lange et Fink.

3° Enfin *un effet de traînage*, plus faible que les précédents.

30. Traînage magnétique décelé par des chocs. — *a*) Un phénomène nouveau. — On a vu (§§ 8, 9) que le traînage magnétique consécutif à l'établissement d'un champ H pouvait se déceler en donnant au champ un petit accroissement supplémentaire h : la petite variation d'aimantation j correspondante est d'autant plus faible qu'on a attendu plus longtemps. On peut, au lieu de modifier le champ, donner un petit choc : le résultat observé est le même.

La variation d'aimantation à la suite d'un choc dépend donc du temps t qui s'est écoulé entre l'établissement du champ et le choc. — Le phénomène est considérable : pour des chocs très faibles, il atteint facilement 20 o/o de l'effet du choc.

Les lois en sont celles signalées au § 8 : le traînage est proportionnel au champ ; le traînage en présence du champ est double de celui à la rémanence correspondante. Je le mesurerai par :

$$s_1 = -\frac{1}{2RH} \frac{dj}{d(\log t)} \qquad \text{(1}^{\text{re}}\text{ aimantation)}$$

$$s_1 = -\frac{1}{RH} \frac{dj}{d(\log t)} \qquad \text{(rémanence)}$$

C'est ce qui ressort, dans les larges limites de la précision des mesures, des valeurs expérimentales suivantes :

v (cm/sec)		2,5	5	12,5	25
H = 0,70 (rémanente).	$j_1 . 10^3$ $s_1 . 10^3$	— 27,2 0,71	— 43,8 0,58	— 148 1,07	— 294 0,92
H = 3,16 (rémanente).	$j_1 . 10^3$ $s_1 . 10^3$	— 48,6 0,39	— 127 0,65	— 415 1,08	— 924 1,57
H = 0,70 (1re aim.).	$j_1 . 10^3$ $s_1 . 10^3$	37,7 0,65	90,0 0,66	205,5 1,02	574 1,37

Le traînage décelé croît lorsque l'intensité des chocs augmente jusqu'à une valeur limite, qui n'est autre que le traînage total de

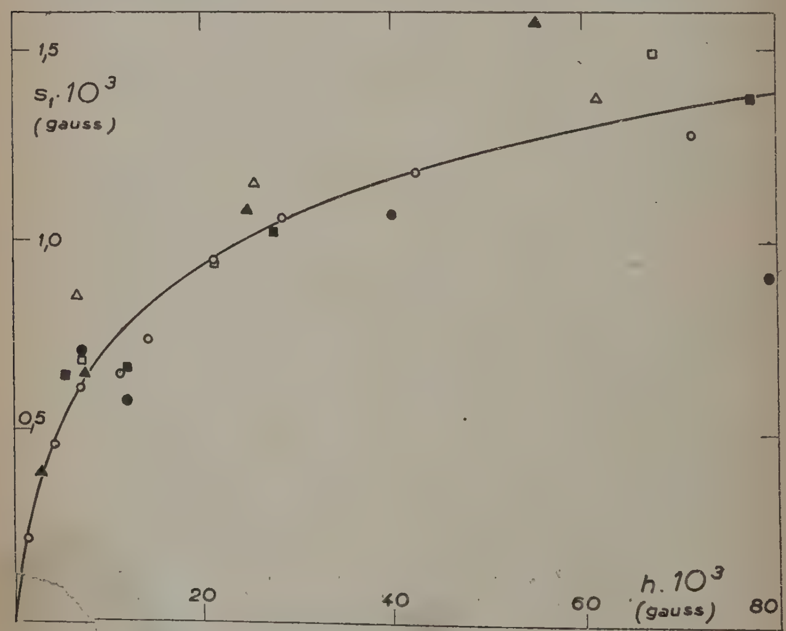


Fig. 23. — Traînage s décelé à l'aide d'un petit champ h (○△□), et traînage s_1 décelé à l'aide d'un léger choc qui provoque une même variation irréversible d'aimantation que h (●▲■). ○ ● : H = 0,70 (rémanence). △▲ : H = 3,16 (rémanence). □■ : H = 0,70 (première aimantation).

l'acier considéré, $S = 1,4 \cdot 10^{-3}$ gauss, étudié dans la deuxième partie de ce travail. Bien mieux, représentons le traînage décelé s_1 en fonction du très petit champ h qui provoquerait une variation irréversible d'aimantation (au second ordre près : $2RHh$ sur la courbe de première aimantation, $-RHh$ à partir de la rémanence) égale à celle causée par le choc : Les points expérimentaux relatifs à un choc et ceux relatifs à une petite variation du champ magnétique (§ 9) se placent alors sur une même courbe (fig. 23).

b) Explication du phénomène. — Cherchons à expliquer quantitativement ce phénomène dans le cas où le choc a lieu en présence d'un champ constant H ; il y aurait peu de choses à changer dans le cas de la rémanence.

Si l'on néglige les vibrations résiduelles, le choc est constitué par une compression et équivaut à une variation du champ H. Cette variation n'est positive que pour les parois du type C (elle vaut alors $W - h$). Le traînage décelé doit donc être une fraction tendant vers 1 du traînage des parois C, qui est $2R_CHS$ [1]. Si l'on tient compte des vibrations résiduelles (qui soumettent les parois A à des champs positifs W''), l'on comprend que le traînage des parois A doit aussi être décelé.

Or l'expérience nous montre que, pour des chocs suffisamment intenses, *on décèle tout le traînage de la substance et pas seulement celui des parois à 90°* (C et A). C'est donc que les parois à 180° sont également déplacées par un choc, contrairement à la théorie de Brown.

Ces déplacements de parois doivent se prolonger après le choc, pendant toute la durée de déplacement du cadre du galvanomètre suramorti, ce qui expliquerait la concordance des points de la figure 23.

c) Traînage résiduel. — A la suite d'un choc qui met en évidence un traînage s_1, un petit champ supplémentaire h, ou bien un deuxième

(1) Si nous admettons que le champ $W - h$ s'établit suivant une loi linéaire en fonction du temps t', la théorie de Néel (20) conduit à :

$$s_v = \frac{S_v}{1 + \frac{t}{t'} \frac{S_v}{W - h} e^{-(W-h)/S_v}}$$

et l'on aboutit, en faisant les mêmes hypothèses sur la distribution des volumes de Barkhausen qu'au § 9 à :

$$s_1(W - h) = S \frac{W - h}{S_v(v_0)} \int_{\frac{W-h}{S_v(v_0)}}^{\infty} \frac{u^{-2} du}{1 + \frac{t}{t'} \frac{e^{-u}}{u}}$$

choc, permettent de déceler un traînage S-s_1. Plus exactement ils en décèlent une partie, fonction de la nouvelle variation d'aimantation j_2 suivant une loi tout à fait analogue.

Cette observation s'explique immédiatement dans le schéma de grains fictifs élémentaires indépendants les uns des autres.

d) LE TRAÎNAGE DANS L'EFFET MAGNÉTIQUE DES TENSIONS. — L'excellent accord entre les variations de l'aimantation lors d'une compression quasi-statique et celles lors d'un choc nous permet d'étendre immédiatement les résultats précédents au cas de tensions. Mon procédé expérimental se prêtait mal à ces mesures, le temps t' entre le début de la variation d'aimantation et l'instant de la mesure n'étant plus très petit devant le temps t d'application du champ. Par ce procédé détourné nous voyons qu'il faut s'attendre, lors de l'application d'une tension, à déceler un traînage :

$$\Delta j = - 2\text{RH}s \log t,$$

s tendant pour des tensions suffisamment fortes vers la même constante S que dans le traînage lors d'une variation de champ.

CINQUIÈME PARTIE

EFFETS D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE TRANSVERSAL

31. La variable « champ transversal ». — Même dans l'étude des corps magnétiquement isotropes auxquels se borne ce travail, le vecteur aimantation n'est en général pas collinéaire du vecteur champ magnétique, par suite de la variation de la perméabilité avec le champ et de l'hystérésis. La composante suivant un axe de l'aimantation, soit J_x, est une fonction compliquée non seulement des trois variables H_x, H_y, H_z, mais de toutes les valeurs qu'on a données précédemment à ces trois variables et de l'ordre dans lequel on les a données.

Si l'on se borne au problème plan, les phénomènes envisagés sont toutefois *a priori* plus simples que dans le cas des variables champ longitudinal et tension longitudinale, car les constantes caractérisant l'opposition (et donc les constantes des lois de Rayleigh) ne sont pas modifiées par la variable auxiliaire. Nous allons voir qu'on retrouve pourtant toujours *l'accommodation du cycle de champ* et la *reptation du cycle de variable auxiliaire*.

Il existe trois façons simples de réaliser à l'intérieur d'un corps

ferromagnétique un champ H_x et un champ auxiliaire transversal H_y sur lesquels on puisse agir séparément :

1° On peut prendre un échantillon en forme de disque circulaire très mince, de façon à avoir des coefficients de champ démagnétisant très faibles et égaux dans les deux directions x et y. C'est ce qu'a fait Gans (79).

2° On peut prendre un anneau dont la hauteur est grande devant l'épaisseur. H_x est le champ circulaire perpendiculaire à l'axe de l'anneau : le champ démagnétisant correspondant est nul. H_y est le champ parallèle à l'axe : le champ démagnétisant correspondant est assez fort, aussi un électroaimant est-il nécessaire pour créer H_y. C'est ce procédé qu'ont utilisé Perrier et Favez (83, 84).

3° On peut prendre un fil parcouru par un courant électrique et convenablement refroidi. C'est le procédé utilisé par Villari (22), Ashworth (81), Dahle (86). Il est le plus commode : champs démagnétisants nuls ou presque, pas d'usinage de l'échantillon. Mais l'interprétation des résultats est plus difficile car H_y n'est pas uniforme du centre à la périphérie, et surtout il n'est pas sûr que les effets observés soient dus uniquement au champ circulaire créé par le courant. (Résultats contradictoires de Perkins et Doolitle (85), Sarna et Sharma (89)).

Dans les deux derniers cas la magnétostriction a pour effet de tordre l'anneau ou le fil autour de son axe. C'est, dans le cas du fil, l'effet Wiedemann, connu de longue date (80, 82). Inversement si l'on tord sur lui-même un fil ferromagnétique parcouru par un courant, il prend une aimantation longitudinale ; si l'on tord sur lui-même un fil ferromagnétique aimanté longitudinalement, il prend une aimantation transversale circulaire et, par suite, s'il est inséré dans un circuit, est le siège d'un courant momentané.

Il faudra donc, lors de l'application d'un champ transversal, veiller à éviter toute contrainte qui tende à tordre l'échantillon ou l'empêche de se tordre librement sur lui-même conformément à l'effet Wiedemann.

32. Etat actuel de la question. — *a*) Historique. — L'effet d'un champ magnétique transversal sur l'aimantation, déjà observé par Villari en 1865 (22), a été peu étudié avant 1941. Gans (79) introduisit la notion de perméabilité réversible transversale dJ_x/dH_y. Ashworth (81) montra qu'un champ transversal alternatif permet d'obtenir une aimantation dénuée d'hystérésis. Plus récemment Perrier et Favez ont fait quelques expériences plus compliquées (ils introduisent une troisième variable : une tension σ_y), dans le but d'étudier les couplages magnétiques entre différents domaines (83, 84).

Mais ce n'est que tout récemment que le sujet a été étudié d'une façon approfondie en Russie, en particulier par Gorèlik. J'exposerai

brièvement son mémoire fondamental (87), que M. Kravtchenko, Professeur à l'Université de Grenoble, a eu l'amabilité de me traduire.

b) Effet d'un champ transversal croissant d'après Gorèlik. — Gorèlik étudie d'abord théoriquement le cas particulièrement simple où l'aimantation est uniforme dans tout l'échantillon (par ex. corps à magnétostriction positive fortement tendu suivant l'axe des x). Le cycle d'hystérésis $J_x = f(H_x)$ est alors rectangulaire.

Si l'on superpose un champ transversal H_y, l'aimantation spontanée tournera d'un angle θ à partir de la direction privilégiée ox, de sorte que l'énergie libre F soit minima. En posant, avec les notations habituelles :

$$H_s = \frac{3\lambda_{100}\sigma}{J_s}$$

cela a lieu pour :

$$\frac{dF}{d\theta} = J_s H_s \cos\theta \left[\sin\theta + \frac{H_x}{H_s}\,\mathrm{tg}\,\theta - \frac{H_y}{H_s}\right] = 0.$$

On étudie facilement l'aimantation J_x, fonction de H_y, pour un H_x donné :

$$\frac{H_y}{H_s} = \sin\theta + \frac{H_x}{H_s}\,\mathrm{tg}\,\theta \qquad\qquad \frac{J_x}{J_s} = \cos\theta.$$

Lorsque $H_x < H_s$, cette courbe, représentée figure 24, offre deux parties correspondant à un équilibre stable, l'une passant par $H_y = 0$,

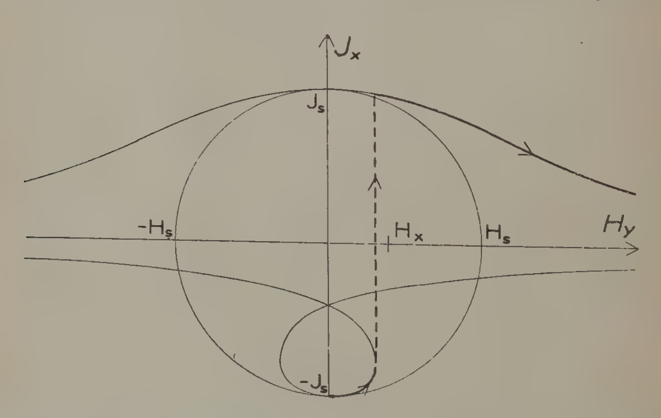


Fig. 24. — Action d'un champ transversal sur un ferromagnétique où l'aimantation est uniforme, d'après Gorèlik.

$J_x = J_s$, l'autre par $H_y = 0$, $J_x = -J_s$. Si H_y croît depuis o, dans le premier cas J_x décroît constamment jusqu'à o, dans le second J_x croît d'abord, puis saute brusquement à la valeur correspondante de la

branche positive, et se met alors à décroître. Corrélativement dans les deux cas J_y croît depuis o et :

$$\frac{dJ_y}{dH_y} = \frac{J_s}{H_s \pm H_x}.$$

Lorsque $H_x > H_s$, *l'hystérésis disparaît.* Pour des valeurs de plus en plus grandes de H_x, la courbe $J_y = f(H_y)$ se rapproche de plus en plus d'une droite et sa pente devient de plus en plus faible. Peu à peu l'action orientatrice de la tension devient négligeable et l'on tend asymptotiquement vers l'isotropie magnétique et les propriétés des ferromagnétiques non tendus :

$$\frac{dJ_x}{dH_x} = \frac{dJ_y}{dH_y} = \frac{J_s}{H_x}. \qquad (H_x \gg H_s)$$

Dans le cas général d'un ferromagnétique divisé en de nombreux domaines les conclusions qualitatives doivent subsister : en particulier un champ transversal doit diminuer l'hystérésis.

Une vérification directe de ces résultats a été faite en étudiant le cycle d'hystérésis d'un fil de ferronickel parcouru par un courant (88).

c) Reptation du cycle de champ transversal d'après Gorèlik. — Aimantons longitudinalement un fil puis faisons-y passer un courant continu I, qui crée un champ transversal H_y. Suivant l'ordre dans

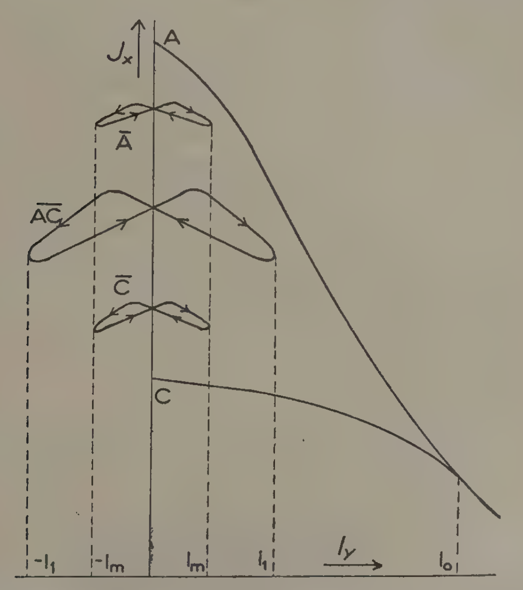


Fig. 25. — La reptation des cycles de champ transversal, d'après Gorèlik.

lequel on fait ces deux opérations on obtient des aimantations longitudinales différentes. Je substituerai aux appellations de Gorèlik celles d'aimantation yx (si l'on a d'abord établi I), et d'aimantation xy (si l'on a d'abord agi sur H_x).

Les deux courbes d'aimantation xy fonction de H_y (correspondant à H_x venant de $+\infty$ ou $-\infty$) se confondent pour $I > I_0$ (I_0 = courant continu annulant l'hystérésis) (fig. 25).

Supposons maintenant que le courant soit alternatif basse fréquence (dans mon langage : faisons décrire au fil des cycles de champ transversal). Il y a *reptation* de l'aimantation [1], vers le bas ou vers le haut suivant que l'on part de la branche haute (A) ou basse (C) de l'aimantation xy. Les deux cycles limites $\overline{A}$ et $\overline{C}$ sont d'autant plus rapprochés que l'amplitude I_m est plus grande, et sont confondus en $\overline{AC}$ à partir du moment où $I_m > I_1$ (I_1 = amplitude du courant alternatif annulant l'hystérésis).

Si H_x tend vers o, la boucle limite $\overline{AC}$ tend vers un segment de l'axe des I : on a réalisé une désaimantation de l'échantillon. Il faut comme je l'ai dit que le fil ne subisse pas la moindre torsion, sans quoi une aimantation apparaît par suite de l'effet Wiedemann.

33. Procédé expérimental. — *a*) ÉCHANTILLONS. — J'ai opéré sur des anneaux :

Anneau D · FER PUR RECUIT 7 heures à 1 270° dans l'hydrogène. Section rectangulaire de 20 × 2 mm. Diamètre moyen : 16 mm.

Anneau E : PERMALLOY RECUIT. Section rectangulaire de 20 × 2 mm. Diamètre moyen : 18 mm.

Anneau F : ACIER DEMI-DUR NON TRAITÉ après usinage. Section elliptique d'axes 19,5 et 1,9 mm. Diamètre moyen : 17,9 mm.

Sur les anneaux j'ai bobiné, de l'intérieur à l'extérieur :

1° un circuit pour mesurer J_y (ne passant pas dans l'anneau),

2° un circuit pour mesurer J_x,

3° un circuit pour créer H_x,

4° et un circuit pour désaimanter à l'aide d'un champ H_x alternatif décroissant.

Les anneaux sont placés entre les pôles d'un électroaimant qui crée H_y.

b) MESURE DE L'AIMANTATION LONGITUDINALE. — Pour mesurer l'aimantation longitudinale J_x j'ai enroulé 100 spires de fil de cuivre de 2/10 tout le long de la circonférence de l'anneau. Le flux qui les traverse est :

$$\Phi_x = 503 J_x + 50 H_x \qquad \text{(D et E)}$$
$$\Phi_x = 366 J_x + 43 H_x \qquad \text{(F)}.$$

[1] Gorèlik n'emploie pas l'équivalent russe de ce mot, mais il compare lui aussi ce phénomène à la reptation de Bouasse.

L'enroulement doit être très soigneusement fait pour qu'une aimantation transversale n'y induise aucun flux. Le seul moyen de parvenir à ce résultat a été de grouper les spires par paquets de dix ; cinq paquets sont bobinés en progressant dans un sens, cinq en progressant en sens contraire et intercalés entre les premiers de façon à revenir au point de départ.

Ce circuit était relié à un galvanomètre balistique (sensibilité : 150 Maxwells/mm/m) ou à un fluxmètre à miroir (sensibilité : 665 Maxwells/mm/m), et d'autre part à une induction mutuelle étalon.

c) Evaluation du champ et de l'aimantation transversaux. — L'électroaimant a des pièces polaires plates de 100 mm. de diamètre, distantes de 25 mm. Dans ces conditions on peut obtenir facilement des champs jusqu'à 10 000 gauss. L'étalonnage a été fait avec un aimant permanent étalon, lui-même étalonné à la balance de Cotton.

Afin de mesurer J_y j'ai enroulé quelques spires sur la surface extérieure de l'anneau. Le flux qui les traverse est :

$$\Phi_y = 25{,}1 J_y + 2 H_y + 6{,}3 H' \qquad (D, E)$$
$$\Phi_y = 119{,}4 J_y + 9{,}5 H_y + 16{,}8 H' \qquad (F)$$

H' étant le champ au voisinage immédiat de l'anneau, que l'on peut prendre égal au champ dans l'entrefer en l'absence d'anneau car il ne s'agit que d'un terme correctif.

Pour mesurer le coefficient de champ démagnétisant des deux premiers anneaux je me suis servi de l'aimantation anhystérétique, suivant le procédé indiqué par Néel (91) :

Champ dans l'entrefer (en l'absence d'anneau) = 65,7 G.

Champ à côté de l'anneau : $H' = 58{,}5$ G.

Flux dans les spires : $\Phi_y = 2\,246$ Maxwells.

On en déduit $J_y = 74{,}8$.

La conservation du flux d'induction donne pour induction dans l'électroaimant 70 G. En prenant cette valeur pour le champ à l'infini, le coefficient de champ démagnétisant est :

$$N = 70/74{,}8 = 0{,}93$$

valeur intermédiaire entre les valeurs théoriques pour un cylindre elliptique (anneau isolé) :

$$4\pi \frac{b}{b+c} = 1{,}14$$

et pour un cylindre à base rectangle, en supposant l'aimantation rigide (distance pièces polaires-anneau nulle) :

$$8 \text{ Arc tg } \frac{b}{c} \# 8 \frac{b}{c} = 0{,}80.$$

Nous commettrons des erreurs négligeables en prenant comme champ à l'infini le champ dans l'entrefer en l'absence d'anneau et comme champ démagnétisant :

$$N = 65,7/74,8 = 0,88.$$

34. L'aimantation après saturation transversale. — J'ai d'abord étudié un état magnétique important et particulièrement reproductible.

a) Lois. — Après désaimantation de l'échantillon à l'aide d'un champ longitudinal alternatif décroissant, créons un champ H_x faible et maintenons-le constant. Sous l'action d'un champ transversal H_y, l'aimantation longitudinale J_x croît, passe par un maximum (cf. § 36), puis tend vers 0, rigoureusement atteint pour $J_y = J_s$.

1° En supprimant le champ transversal, J_x reprend une valeur bien plus forte que la valeur initiale.

2° Cette valeur est atteinte du premier coup : de nouvelles aimantations transversales à saturation redonnent le même résultat.

3° Elle est indépendante du sens de H_y. Aussi pour éliminer complètement des mesures le très léger flux que l'aimantation transversale envoie à travers le circuit de mesure, on recommence l'expérience en inversant H_y (ou mieux H_x), et on prend la moyenne des résultats.

4° L'aimantation après saturation transversale est indépendante de l'aimantation initiale. C'est donc une autre espèce d'aimantation « anhystérétique » que j'ai définie ainsi.

b) Traînage dans l'établissement de cette aimantation. — Les déviations du balistique lorsqu'on applique pour la 2e, 3e, ... $n^{\text{ième}}$ fois le champ transversal intense sont supérieures d'une quantité constante aux déviations lorsqu'on le supprime. Pourtant le cycle doit se fermer puisqu'on trouve indéfiniment les mêmes valeurs. Ces valeurs sont, pour le fer pur, D :

H_x	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
J_x en appliquant H_y	34	67,8	100	135	175
J_x en supprimant H_y	28,6	57,4	84	113	148
Rapport	0,841	0,846	0,840	0,837	0,845

L'explication du phénomène est que, sous l'effet d'un champ transversal intense, l'aimantation s'oriente toute dans le sens y instantanément, tandis que lors de la suppression de ce champ elle ne subit toute l'influence de H_x (qui est faible) qu'avec un certain traînage. Le rapport remarquablement constant trouvé dépend d'ailleurs de

l'appareil de mesure utilisé : avec le fluxmètre à miroir il vaut 0,94 au lieu de 0,84.

Avec le permalloy E, le traînage mis en évidence est quatre fois plus faible, et avec l'acier F il est inappréciable.

C'est donc les valeurs obtenues *en appliquant* (pas pour la première fois) un champ transversal intense qu'il faut retenir.

c) VALEURS NUMÉRIQUES. — J'ai comparé l'aimantation après saturation transversale à l'aimantation idéale et à l'aimantation obtenue en présence d'un champ transversal alternatif décroissant. Voici les valeurs des susceptibilités correspondantes J_x/H_x :

Fer par D.

H_x	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
J_x/H_x avant saturation transversale		19,9	25,1	32,6	33,5
J_x/H_x après saturation transversale	1 710	1 700	1 680	1 700	1 720
J_x/H_x idéale	3 870	3 320	3 110	3 070	3 040
J_x/H_x avec H_y alternatif décroissant		3 725			3 270

Permalloy E.

H_x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,62	2,0
J_x/H_x avant sat. transv.	34,0	37,0	39,7	42,2	48,8	60,2	82,0	107,5	129	136
J_xH_x/ après sat. transv.	405	333	327	325	300	278	259	242	214	193
J_x/H_x idéale	1 440	970	753	635	493	408	350	313	255	219
J_x/H_x avec H_y alt. déc.		740			450			302		220

La susceptibilité après saturation transversale est plus faible que la susceptibilité idéale, mais elle décroît moins vite lorsque le champ croît. Un champ transversal alternatif décroissant donne sensiblement l'aimantation idéale.

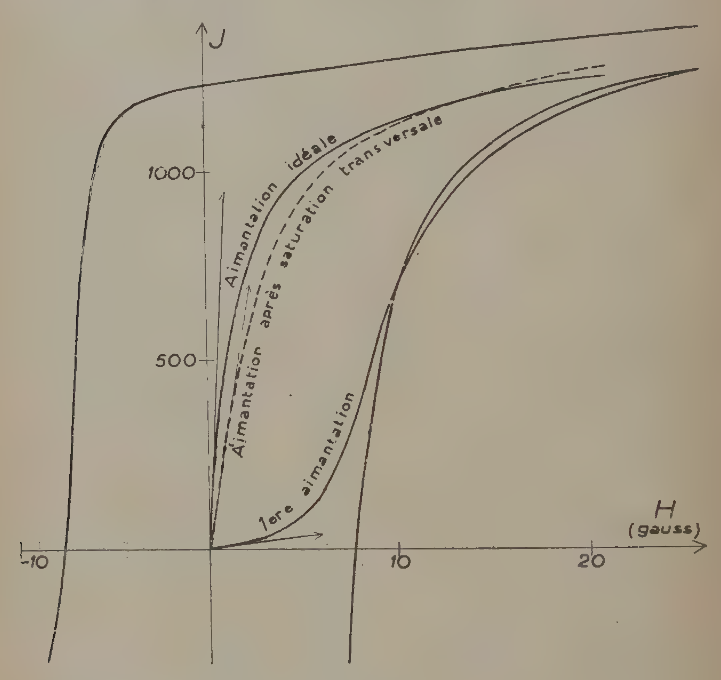


Fig. 26. — Différentes aimantations de l'acier demi-dur F.

Il est intéressant de comparer l'aimantation après saturation transversale à *la branche montante du cycle d'hystérésis* (fig. 26) : une translation parallèle à l'axe des H d'une longueur H_c les fait coïncider très convenablement.

35. Etude des différents types d'aimantation. — On peut définir, comme dans le cas des tensions, plusieurs aimantations suivant l'ordre dans lequel on applique les trois champs : longitudinal alternatif A (décroissant d'une valeur très grande à zéro), longitudinal H_x et transversal H_y. Ainsi pour le fer D, avec $H_x = 0,1$ et $H_y = 0,19$ gauss :

Aimantation ordinaire (A, H_x) : $J_0 = 3,85$.
Aimantation *xy* (A, H_x, H_y) : $J_{xy} = 8,7$.
Aimantation *yx* (A, H_y, H_x) : $J_{yx} = 5,35$.
Aimantation « normale » (H_y, A, H_x) : $J_n = 6,5$.

a) Accommodation des cycles de champ longitudinal. — Si, partant de l'un quelconque de ces trois derniers états d'aimantation, on commute plusieurs fois le champ longitudinal H_x, l'aimantation longitudinale (en valeur absolue) décroît peu à peu, et *le cycle se fixe* au bout d'une dizaine de commutations de H_x *à la valeur en l'absence de champ transversal* $J_0 = 3{,}85$.

L'aimantation normale définie par analogie avec le cas de tensions ne joue donc ici aucun rôle particulier : elle subit l'accommodation comme les autres (d'ailleurs sa valeur est intermédiaire entre celle de l'aimantation *xy* et celle de l'aimantation *yx*). C'est l'aimantation ordinaire qui la remplace. Cela prouve que l'aimantation normale dans le cas des tensions est due à la modification des constantes statistiques caractérisant l'opposition ; un champ transversal par contre ne modifie pas ces constantes.

Quant à l'explication de l'accommodation, elle doit être la même que dans le cas de tensions. L'expérience suivante renforce cette analogie :

Désaimantons l'échantillon comme d'habitude puis *momentanément* saturons-le transversalement. Si on fait alors $H_x = 0{,}1$ comme précédemment, $J_x = 7{,}2$. En commutant plusieurs fois H_x, le cycle se fixe progressivement et, à la limite, $J_x = 3{,}85$ comme précédemment. Ici comme lorsqu'on applique momentanément une tension on est parti d'un état de désaimantation anormal.

b) L'expérience de Perrier et Favez. — Les expériences de Perrier et Favez illustrent la fixation des cycles de H_x (83) :

1° On établit H_x.

2° On sature transversalement, puis on ramène H_y à une valeur plus faible.

3° On renverse le sens de H_x et on mesure la déviation correspondante du balistique. D'après ces auteurs, on mesure ainsi « $2J_x$ dans l'état *s* ».

4° Après avoir commuté de nombreuses fois H_x on observe une déviation limite, « $2J_x$ dans l'état *n* ».

J'avoue ne pas bien comprendre ce que ces auteurs entendent par états *s* et *n*, mais une chose est certaine : dans les deux cas il n'y a aucune raison pour que J_x prenne une valeur opposée lorsqu'on commute H_x, car après la saturation transversale J_x a une valeur très élevée et on est en dehors du domaine de Rayleigh. On a bien un cycle qui se fixe progressivement, mais il ne s'accomplit pas autour de $J_x = 0$.

J'ai refait cette expérience (anneau D, $H_y = 1{,}08$) et trouvé que les différentes variations de J_x sont toujours des fonctions quadratiques de H_x, tant que celui-ci reste faible.

36. L'aimantation xy. — *a*) VALEURS NUMÉRIQUES. — Comme le laisse prévoir le schéma grossier de Gorèlik, l'aimantation xy passe par un maximum pour une certaine valeur de H_y. Ainsi pour le fer pur D, dans un champ longitudinal $H_x = 0{,}1$:

H_y	0	0,19	0,30	0,41	0,49	0,63	0,76	1,02	1,3	2,4	37	67	8 500
J_x	3,85	8,7	14,9	24 0	38,1	47,0	51,6	57,2	57,2	55,4	44,3	25	0
Valeur théorique.		8,1 (Lliboutry)	11,2							$J_sH_x/H_y =$	46,2	25,0 (Gorèlik)	0

b) CALCUL DE L'EFFET D'UN CHAMP TRANSVERSAL DANS LE DOMAINE DE RAYLEIGH. — Lorsque H et H_y sont faibles, l'aimantation xy peut se calculer à partir des lois de Rayleigh, à condition d'admettre que la répartition de l'aimantation spontanée est isotrope (Cela ne doit pas être très exact, car on a désaimanté à l'aide d'un champ longitudinal). Je prendrai ces lois sous la forme que leur donne Brown (65) : le volume balayé par une paroi est, si p est la pression fictive :

$|v| = \alpha |p| + \beta |p|^2$ s'il s'agit d'une première aimantation,

$|\Delta v| = \alpha |\Delta p| + \frac{1}{2}\beta |\Delta p|^2$ s'il s'agit d'une variation d'aimantation de sens inverse à la précédente.

Soient $\sin\theta\cos\varphi$, $\sin\theta\sin\varphi$, et $\cos\theta$ les cosinus directeurs par rapport à x, y et z de la différence géométrique des aimantations spontanées $\vec{J}$ et $\vec{J'}$ de part et d'autre de la paroi :

$$0 < \theta < \pi \qquad -\frac{\pi}{2} < \varphi < +\frac{\pi}{2} \qquad H_x > 0 \qquad H_y > 0.$$

La pression fictive sur une paroi est :

$$p = |\vec{J} - \vec{J'}| (H_x \sin\theta\cos\varphi + H_y \sin\theta\sin\varphi)$$

et l'aimantation globale de l'échantillon J_x est la valeur moyenne de $|\vec{J} - \vec{J'}|\, v \sin\theta\cos\varphi$ sur la portion de sphère envisagée et pour toutes les valeurs de $\vec{J} - \vec{J'}$.

Le *terme réversible* provient de :

$$v_{\text{rév.}} = \alpha p.$$

On trouve :

$$J_x \text{ rév.} = \frac{|\vec{J} - \vec{J'}|^2 \alpha}{3} H_x.$$

Il ne dépend pas de H_y.

Le calcul du *terme irréversible* nous conduit à diviser la demi-sphère trigonométrique en trois régions :

Région I : $\varphi > 0$. — On est sur la branche positive de la courbe de première aimantation. Le volume balayé correspondant est :

$$v' = \frac{\pi}{2\pi} \beta p^2.$$

Et l'aimantation correspondante :

$$J'_x = \frac{|\vec{J} - \vec{J'}|^3 \beta}{8} \left(H_x^2 + H_x H_y + \frac{H_y^2}{2} \right).$$

Région II : $-\varphi_1 < \varphi < 0$, si φ_1 est le plus petit angle défini par :

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = 2H_x/H_y.$$

On est sur la branche descendante d'un cycle de Rayleigh.

$$v'' = \frac{2\varphi_1}{2\pi} \beta \left[p^2 - \frac{1}{2} (\Delta p)^2 \right]$$

$$J''_x = \frac{|\vec{J} - \vec{J'}|^3 \beta}{8} \left(H_x^2 \frac{3 \sin \varphi_1 - \sin^3 \varphi_1}{2} - H_y^2 \frac{\sin^3 \varphi_1}{4} \right).$$

Région III : $\varphi < -\varphi_1$. — On est sur la branche négative de la courbe de première aimantation :

$$v''' = -\frac{\pi - 2\varphi_1}{2\pi} \beta p^2$$

$$J'''_x = -\frac{|\vec{J} - \vec{J'}|^3 \beta}{8} \left(H_x^2 \frac{2 + \sin^3 \varphi_1 - 3 \sin \varphi_1}{2} - H_x H_y \cos^3 \varphi_1 + H_y \frac{1 - \sin^3 \varphi_1}{2} \right).$$

Au total :

$$J_x \text{ irrév.} = J'_x + J''_x + J'''_x = \frac{|\vec{J} - \vec{J'}|^3 \beta}{4} H_x^2 \frac{1 + \cos \varphi_1}{\sin \varphi_1}$$

$$= \frac{|\vec{J} - \vec{J'}|^3 \beta}{4} H_x \left[\sqrt{H_x^2 + \left(\frac{H_y}{2}\right)^2} + \frac{H_y}{2} \right].$$

En faisant $H_y = 0$, on constate que le premier facteur n'est autre chose que la constante de Rayleigh. On a donc finalement pour l'aimantation xy :

$$\boxed{J_x = \chi H_x + R H_x \left[\sqrt{H_x^2 + \left(\frac{H_y}{2}\right)^2} + \frac{H_y}{2} \right]}$$

Ce qui donne :

H_y/H_x	0	$\leqslant 1$	0,50	1	2	3	4	6	10	> 10
$\Delta J_x/RH_x^2$ . . .	0	$\frac{1}{2} H_y/H_x$	0,28	0,62	1,41	2,30	3,23	5,15	9,08	$\frac{H_y}{H_x} - 1$

Valeurs qui concordent convenablement avec les valeurs expérimentales.

La suppression de H_y ne doit d'après cette théorie n'entrainer aucune variation de J_x, les cas $\varphi > 0$ et $\varphi < 0$, également probables, entraînant des variations opposées. Nous allons voir qu'il n'en est rien.

c) Calcul de l'aimantation yx. — Dans le cas ci-dessus J_y prend une valeur qu'il est facile de calculer. Je trouve :

$$J_y = \chi H_y + R \frac{H_y}{2} \left[\sqrt{H_x^2 + \left(\frac{H_y}{2}\right)^2} + \frac{3H_y}{2} \right]$$

Pour avoir l'aimantation yx (dans la direction x), il suffit de permuter dans cette dernière expression les indices x et y.

37. La reptation du cycle de champ transversal. — *a*) Accommodation des cycles de H_x et reptation des cycles de H_y ne sont qu'un seul et même phénomène. — Si, H_y restant constant, on commute de nombreuses fois H_x, J_x en valeur absolue diminue et tend vers une limite, avons-nous dit. Mais corrélativement J_y croît constamment et tend vers une limite : c'est la reptation. L'aimantation globale tourne peu à peu dans la direction perpendiculaire au champ que l'on commute.

Cela peut s'expliquer par la disparition progressive et irréversible de domaines où l'aimantation spontanée est à peu près dirigée dans la direction x. A cela s'ajoute lors de la première commutation le terme irréversible donné par les lois de Rayleigh.

b) Valeurs numériques. — Si l'on supprime et l'on rétablit de nombreuses fois le champ transversal H_y (au lieu de le commuter), l'aimantation longitudinale H_x croît aussi peu à peu irréversiblement. On a tout à fait l'analogue du phénomène de reptation de cycles de tension étudié au § 19.

Voici les accroissements successifs $j_1, j_2, j_3, \ldots$, de l'aimantation

lors du 1er, 2e, 3e, ..., cycle de H_y, pour le fer pur D ($\chi = 6,5$. $R = 320$) et pour $H_x = 0,1$:

H_y . .	0,19	0,30	0,41	0,49	0,63	0,76	1,02	1,30	2,4	37	67
j_1 . .	6,25	12,6	24,8	43,3	64,4	80,1	101	115	144	172	172
j_2 . .	2,4	4,4	9,6	18,4	26,7	35	37	44	42	11	10
j_3 . .	0,9	1,7	4,0	8,2	12,0	14	15	16	17	14	0
j_4 . .	0,5	1,0	2,7	6,0	9,0	12			13	9	0
j_1/H_y^2 .	174	141	143	180	162	139	97	68			
j_2/j_1 . .	0,38	0,35	0,39	0,42	0,42	0,44	0,37	0,38	0,29	0,06	
j_3/j_1 . .	0,14	0,14	0,16	0,19	0,19	0,18	0,15	0,14	0,12	0,08	
j_4/j_1 . .	0,08	0,08	0,11	0,14	0,14	0,15			0,09	0,05	

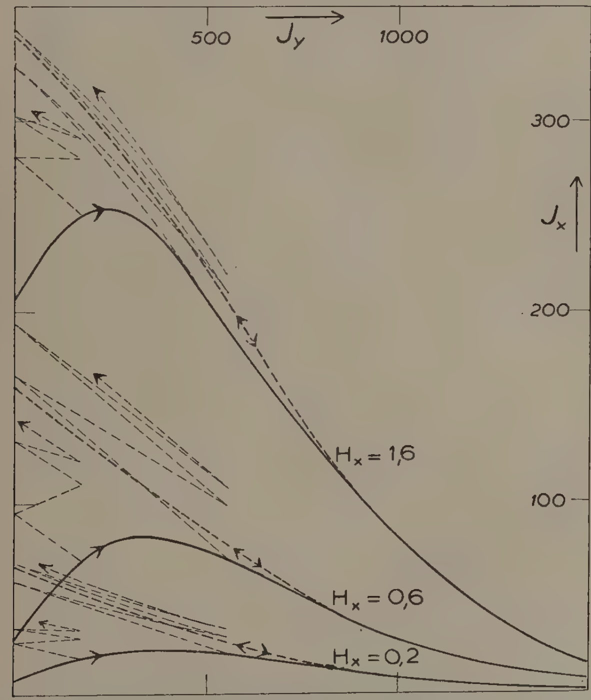


Fig. 27. — Reptation de l'aimantation longitudinale, sous l'action de cycles de champ transversal (Permalloy E). Les traits en pointillé réunissant les valeurs successives de l'aimantation n'ont aucune prétention d'exactitude ; de même le trait correspondant à la saturation transversale, qui doit être remplacé par un cycle.

Dans les champs faibles, l'accroissement d'aimantation j_1 lors du premier cycle de H_y est proportionnel au carré de H_y. La reptation, mesurée par les rapports j_2/j_1, j_3/j_1, ..., passe par un maximum peu accusé pour une certaine amplitude des cycles de H_y. Elle devient nulle pour H_y très élevé, comme l'a montré l'étude de l'aimantation après saturation transversale.

Pour le permalloy E, les résultats sont représentés figure 27. Cette figure met en évidence que, dans un champ H_x donné, l'aimantation limite obtenue à la suite de cycles de champ transversal H_y passe par un maximum pour une certaine valeur de leur amplitude. On comprend alors pourquoi un champ transversal alternatif, décroissant d'une valeur très forte à zéro, augmente l'aimantation plus qu'une saturation transversale.

CONCLUSION

Il ressort de ces recherches que divers phénomènes d'hystérésis magnétique, que l'on cherchait toujours à éliminer des mesures et sur lesquels on n'avait que quelques données qualitatives, peuvent être expliqués et soumis au calcul. J'ai ainsi étudié l'effet magnétique des tensions, l'effet magnétique des chocs et la modification qu'y apportent les courants induits, l'effet d'un champ magnétique transversal, etc.

Ces calculs sont basés sur les *lois de Rayleigh*, dont la limite de validité s'étend loin vers le champ coercitif. Ils font malheureusement intervenir, dans le cas des tensions et des chocs, un troisième paramètre, le rapport des surfaces des parois de Bloch à 90° et à 180°, qui n'est pas une constante pour un ferromagnétique donné. Aussi la prévision quantitative des phénomènes ne peut être faite bien exactement que si ce paramètre a été auparavant déterminé lors d'expériences assez voisines du cas envisagé.

Le traînage magnétique dû aux fluctuations thermiques s'insère dans ce cadre des lois de Rayleigh. Son étude expérimentale devient aisément accessible en faisant varier un peu l'aimantation à l'aide d'une petite modification du champ ou d'un léger choc. L'étude de la variation du champ nécessaire pour mettre ainsi pratiquement tout le traînage en évidence m'a conduit à préciser sur un point les calculs de Néel, en faisant intervenir la répartition des discontinuités de Barkhausen dans l'échelle des volumes. La correction des ordres de grandeur trouvés constitue une première preuve de la théorie du traînage récemment développée par le professeur Néel.

Les lois de Rayleigh demeurent toutefois impuissantes à expliquer certains termes de l'aimantation que l'on observe surtout lors d'ap-

plications répétées d'un champ ou d'une tension, termes qui croissent très rapidement avec le champ. Ce sont eux qui doivent permettre de déceler tout le traînage magnétique d'une substance à l'aide d'un léger choc, et non seulement la partie due aux parois à 90°. Ces termes doivent résulter de modifications de structure magnétique, et sont donc liés à la variation du paramètre précité. J'ai en tout cas isolé le phénomène et en ai ébauché les lois, travail préliminaire à toute recherche future.

APPENDICE I

Etude du galvanomètre suramorti de Kipp.

1. Formule générale. — Il s'agit d'un galvanomètre à cadre mobile où le champ magnétique est créé par un électroaimant. Soit Φ_0 le flux d'induction correspondant qui traverse le circuit de mesure lorsque le cadre est perpendiculaire au champ ; ce flux dépend du courant i_a dans les bobines de l'électroaimant.

Soient I le moment d'inertie du cadre, θ sa déviation, $C\theta$ le couple de rappel. Appelons R la résistance du cadre (66 ohms), R_e la résistance extérieure du circuit de mesure, $i(t)$ le courant dans ce circuit dû aux forces électromotrices extérieures.

Le couple d'amortissement dû aux courants induits dans le circuit de mesure est $\frac{\Phi_0^2}{R+R_e}\frac{d\theta}{dt}$. On l'a augmenté en munissant le cadre de disques de cuivre, ce qui crée un terme $x\Phi_0^2\frac{d\theta}{dt}$. Le terme dû aux frottements de l'air est négligeable devant ceux-là. L'équation du mouvement s'écrit alors :

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2}+\left(\frac{1}{R+R_e}+x\right)\Phi_0^2\frac{d\theta}{dt}+C\theta=\Phi_0 i(t). \quad (1)$$

2. Utilisation en microampèremètre. — Si i est constant la solution de (1) est :

$$\theta=Ae^{-\frac{t}{T}}+Be^{-\frac{t}{T'}}+\frac{\Phi_0}{C}i \quad (2)$$

et comme $4CI \ll \Phi_0^2\left(\frac{1}{R+R_e}+x\right)$, les temps de relaxation valent sensiblement :

$$T \# \frac{\Phi_0^2}{C}\left(\frac{1}{R+R_e}+x\right) \qquad T' \# \frac{I}{CT}. \quad (3)$$

Pour un courant nul dans l'électroaimant (champ dû à sa seule rémanence), j'ai trouvé :

$$i/\theta = C/\Phi_0 = 1,55 \,.\, 10^{-6} \text{ A/radian.}$$

3. Utilisation en balistique. — Supposons une variation brusque $\Delta\Phi$ du flux extérieur, *dans un temps très petit devant celui t de déplacement du cadre*. Le cadre subit une impulsion qui lui donne la vitesse initiale :

$$\omega_0 = \frac{\Phi_0}{I}\frac{\Delta\Phi}{R+R_e}.$$

La déviation maxima du cadre se calcule facilement à l'aide de (2). Elle vaut :

$$\theta_{max} = \omega_0 \frac{e^{-\frac{t}{T}} - e^{-\frac{t}{T'}}}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}} \qquad \text{avec :} \qquad t = \frac{\log T - \log T'}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}}.$$

Lorsqu'on diminue Φ_0, la sensibilité passe par un maximum pour $T = T'$. L'aimantation rémanente de l'électroaimant est suffisante pour qu'on ne puisse le dépasser.

4. Utilisation en fluxmètre. — Si nous prenons une très forte valeur pour Φ_0, T' tend vers 0 et les formules précédentes donnent :

$$(4) \qquad \theta_{max} = \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0[1 + x(R+R_e)]}.$$

Mais le temps t de déplacement du cadre tendant vers zéro, la durée de variation du flux extérieur ne peut plus être négligée. Il faut tenir compte de la constante de temps T_m des phénomènes magnétiques (c'est celle des courants induits dans l'échantillon, soit de 1/10 à 1/1 000 de sec), et de la constante de temps T_c du circuit de mesure :

$$(R+R_e)T_c\frac{di}{dt} + (R+R_e)i = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{\Delta\Phi}{T_m}e^{-\frac{t}{T_m}}$$

d'où l'on tire :

$$i(t) = \frac{\Delta\Phi}{(R+R_e)(T_m - T_c)}\left(e^{-\frac{t}{T_m}} - e^{-\frac{t}{T_c}}\right)$$

à porter dans l'équation (1). Nous aurons une solution approchée en négligeant l'inertie du cadre :

$$\theta = \frac{\Phi_0}{CT}e^{-\frac{t}{T}}\int_0^t i(t)e^{\frac{t}{T}}dt$$

$$(5) \qquad \theta = \frac{\Delta\Phi}{(R+R_e)(T_m - T_c)}\frac{\Phi_0}{C}\left[\frac{1 - e^{-\frac{t}{T_c}}}{1 - \frac{T}{T_c}} - \frac{1 - e^{-\frac{t}{T_m}}}{1 - \frac{T}{T_m}}\right]$$

t étant positif et $T > T_m$, on trouve que θ croît constamment jusqu'à la valeur limite qui est, compte tenu de (3) :

(6) $$\theta_{lim} = \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0[1 + x(R + R_e)]} \frac{1}{\left[1 - \frac{T_m}{T}\right]\left[1 - \frac{T_c}{T}\right]}.$$

Le terme d'inertie négligé modifie un peu cette solution : à la longue le cadre revient à la position initiale, étant passé par un maximum très voisin de θ_{lim}. On retrouve donc la formule (4), à condition que *le temps de relaxation du balistique soit très grand devant celui des phénomènes magnétiques et devant celui du circuit.*

Le cadre ne revenant que très lentement au zéro, l'appareil pourra servir de fluxmètre. La constante φ du fluxmètre :

$$\varphi = \frac{\Phi_0}{1\,000}[1 + x(R + R_e)] \frac{\text{Maxwells}}{\text{mm/m}}$$

est une fonction linéaire de la résistance du circuit parce qu'il y a des amortissements autres que ceux du circuit de mesure.

5. Vérifications expérimentales. — J'ai d'abord vérifié que, pour une valeur donnée de Φ_0 (correspondant à la rémanence), la sensibilité décroît linéairement avec la résistance du circuit de mesure.

R_e (ohms)	0	10	20	30	50	70	100	200	500	1 000
$\varphi\left(\frac{\text{Maxwells}}{\text{mm/m}}\right)$	24,6	26,4	28,1	30,2	33,6	37,3	42,8	61,1	117	204
$\frac{\varphi - \varphi_0}{R_e}$		0,180	0,175	0 187	0,180	0,182	0,188	0.182	0,185	0,180

On en déduit, compte tenu de $R = 66$ ohms :

$$\Phi_0 = 12\,570 \text{ Maxwells} \qquad x = 1/69 \text{ mho.}$$

J'ai ensuite cherché à vérifier, pour une résistance extérieure nulle :

$$\varphi_0^2/T = CR(1 + xR) = \text{constante},$$

pour différentes valeurs de Φ_0 obtenues en faisant décrire à l'électroaimant la branche descendante du cycle d'hystérésis.

i_a (ampères)	3	2,5	2	1,50	1,00	0,75	0,50	0,30	0
$\varphi_0\left(\frac{\text{Maxwells}}{\text{mm/m}}\right)$	398	367	311	266	195	158	107,2	66,6	24,6
$T = \omega_0/\theta$ (sec.) (courant continu)				510	240	155	72	31	
φ_0^2/T				139	158	161	160	143	

C se tirant de la déviation pour un courant continu, on peut calculer $CR(1 + xR)$:

$$CR(1 + xR) = 1{,}55 . 10^{-6} . 12\,570 . 66 . 10^9 \left(1 + \frac{66}{69}\right) . 10^{-6} = 252.$$

La discordance provient de ma mesure de la vitesse initiale ω_0 du spot : au début du mouvement le deuxième terme de la formule (2) n'est pas négligeable, sans quoi l'accélération du cadre serait infinie. φ_0^2/T n'en est pas moins sensiblement constant.

APPENDICE II

Pression créée dans un barreau par le choc longitudinal d'un barreau identique.

1. Historique de la question. — Il existe au moins cinq théories mathématiques du choc de deux corps élastiques :

a) Théorie de Hertz (92). — On suppose qu'à chaque instant la déformation et les tensions sont les mêmes que lors du contact statique des corps élastiques. Cette théorie ne serait valable que si la durée du choc était très grande devant le temps mis par les ondes élastiques pour parcourir le corps de bout en bout. Il en est ainsi dans le cas de deux sphères (98), mais déjà plus dans le cas d'une sphère et d'une plaque (103) (Le diamètre du cercle d'impact est néanmoins alors conforme aux calculs de Hertz (105)).

b) Théorie de Barré de Saint-Venant (94, 100). — C'est la théorie classique du choc longitudinal de deux barreaux, qui date également de 1882. Elle fait appel à la propagation d'ondes de compression qui se réfléchissent aux extrémités. Dans le cas le plus simple où les deux

barreaux sont identiques et libres aux deux bouts, une pression uniforme égale à $\frac{E}{2}\frac{v}{c}$ (E = module d'Young, v = vitesse d'impact) s'établit à partir du bout heurté, avec la vitesse c, puis disparaît avec la même vitesse à partir du bout opposé. Au bout du temps $2L/c$ (L = longueur du barreau) les deux barreaux se séparent libérés de toute vibration.

Ce résultat très simple fut infirmé par les expériences de Hamburger (95) et de Tschudi (98) relatives à la durée du choc. Cette durée est bien supérieure à $2L/c$, ne croît que peu avec L (suivant $L^{2/5}$ d'après Tschudi) et dépend de la vitesse d'impact.

c) Théorie de Tschudi. — Cet auteur retrouvait sa loi expérimentale en $L^{2/5}v^{-1/5}$ pour la durée du choc en admettant que la pression se dissipe dans la barre suivant une loi exponentielle, et moyennant l'introduction de deux paramètres inconnus.

Mais des expériences particulièrement soignées de Wagstaff (99) contredisent celles de Hamburger et Tschudi. Wagstaff trouve pour la durée du choc :

$$t = A(L + \alpha)^{\beta}$$

où A, α et β dépendent du diamètre des barreaux et de la courbure des extrémités qui se heurtent.

d) Théorie de Voigt (97). — Voigt fait intervenir une couche intermédiaire entre les deux barreaux (air, impuretés, imperfections de la polissure). Il explique ainsi d'anciennes expériences à lui (93) où, dans le choc de deux barreaux identiques, il n'y avait pas exactement permutation des quantités de mouvement.

e) Théorie de Sears (96). — Mais déjà l'année précédente, en 1912, dans un mémoire peu connu, Sears annonce que, par une meilleure suspension des barres, on peut éliminer ce phénomène parasite.

Cet auteur admet que la théorie de Hertz est valable au voisinage du point d'impact (c'est un point car pratiquement, les extrémités des barreaux étant convexes, le contact n'a lieu qu'en leur centre). A partir de cette région (qui rappelle la couche intermédiaire de Voigt mais pourra, elle, se calculer) se propagent des ondes de compression suivant la théorie de Barré de Saint-Venant.

C'est encore par la mesure de la durée du choc que Sears vérifie sa théorie. Ce n'est qu'en 1936 que Tuzi et Nisida étudient pour la première fois les pressions instantanées lors du choc, par un procédé optique (101). Mais ces auteurs ignorent la théorie de Sears, et ce sont Fanning et Basset (104) qui en 1940, mesurant les déformations instantanées à l'aide d'extensomètres à résistance de carbone, ont

vérifié les valeurs numériques des efforts au cours du temps calculées par Sears à quelques centièmes près.

C'est donc la théorie de Sears qui servira de base à nos calculs.

2. Calcul de la pression dans le barreau d'après la théorie de Sears. — *a*) Exposé sommaire de cette théorie. — Au voisinage du point d'impact A et jusqu'en C_1 et C_2 les calculs de Hertz relatifs à la déformation d'un corps élastique sont applicables. Sears trouve, si a est le rayon de la section des barreaux :

$$AC_1 = AC_2 = d = a\sqrt{\frac{3}{2}} + a\sqrt{\frac{2}{3}\,\frac{3E}{4G}\left(\frac{3E+2G}{3E+G}\right)}$$

ce que j'écrirai, à l'aide du coefficient de Poisson σ :

$$d = a\sqrt{\frac{3}{2}\,\frac{15+20\sigma+6\sigma^2}{7+6\sigma}}.$$

Cette longueur ne dépend que peu de σ, comme le montre le tableau suivant :

σ	0,20	0,30	0,40
d/a. . .	2,88	3,00	3,12

Si $\alpha(t)$ est la diminution de C_1C_2 à l'instant t, les calculs de Hertz conduisent à la valeur suivante de la pression en A :

$$(1)\qquad \begin{cases} \text{Pendant le choc } (\alpha > 0) : p = \dfrac{\sqrt{2}\,E r^{1/2}\alpha^{3/2}}{3(1-\sigma^2)\pi a^2} = K\alpha^{3/2}. \\ \text{Avant et après le choc } (\alpha < 0) : p = 0 \end{cases}$$

(r = rayon de courbure des extrémités A des barreaux).

A partir de C_1 et C_2 se propagent des ondes de compression suivant la théorie de Barré de Saint-Venant. L'équation de propagation des ondes appliquée à ces points donne, par intégration et soustraction membre à membre :

$$\frac{d\alpha}{dt}\,\frac{c}{d} + \frac{2}{c\rho}\,p\left(t - \frac{d}{c}\right) = v \qquad \text{(vitesse d'impact)}$$

(c = vitesse des ondes longitudinales), ce que nous écrirons plutôt, en tenant compte de $E = c^2\rho$ et en prenant pour unité de temps d/c :

$$(2)\qquad \frac{d\alpha}{dt}\,\frac{c}{d} + \frac{2c}{E}\,p(t-1) = v.$$

Sears intègre le système différentiel (1, 2) de proche en proche, pour des intervalles de temps d'une unité successifs :

$$\alpha(1) = \frac{v}{c} d$$
$$\alpha(2) = \frac{v}{c} d + \alpha(1) - \frac{2Kd}{E} \int_0^1 \alpha(\tau)^{3/2} d\tau$$
$$\alpha(3) = \frac{v}{c} d + \alpha(2) - \frac{2Kd}{E} \int_1^2 \alpha(\tau)^{3/2} d\tau$$
. . . .

Ces formules sont valables jusqu'à ce que parviennent en C_1 et C_2 les ondes réfléchies aux autres extrémités. Cela a lieu à l'instant $2m - 2$, si md est la longueur du barreau. Il faut alors ajouter au premier membre de (2) un nouveau terme :

$$\frac{2c}{E} p(t - 2m + 1)$$

ce qui conduit à :

$$\alpha(n) = \frac{v}{c} d + \alpha(n-1) - \frac{2Kd}{E} \int_{n-2}^{n-1} \alpha(\tau)^{3/2} d\tau - \frac{2Kd}{E} \int_{n-2m}^{n-2m+1} \alpha(\tau)^{3/2} d\tau.$$

Après réflexion des ondes en A apparaît le terme :

$$-\frac{2Kd}{E} \int_{n-2m-2}^{n-2m-1} \alpha(\tau)^{3/2} d\tau$$

et ainsi de suite.

Une fois la pression en A déterminée par (1), la pression en un point quelconque se déterminera comme dans la théorie élémentaire, pour un barreau libre aux deux extrémités (100, 102) :

$$\sigma_x(t) = p(t - x) - p(t - 2m + x) + p(t - 2m - x)$$
$$- p(t - 4m + x) + p(t - 4m - x)$$
. . . .

Dès que le choc est terminé :

$$\alpha(t) < 0 \qquad\qquad p(t) = 0.$$

Le régime des compressions devient périodique.

b) Application numérique. — Dans le cas envisagé ($a = 1{,}5$ cm., $r = 5{,}6$ cm., $\sigma = 0{,}30$), on aura, si α est exprimé en centimètres :

$$m = 20 \qquad\qquad 2Kd/E = 1{,}565.$$

Je ne reproduirai pas les calculs faciles, mais longs et fastidieux, qu'entraîne cette méthode. La figure 28 montre la pression *au milieu*

de la barre pour différentes valeurs du rapport v/c, rapportée à la valeur $\frac{E}{2}\frac{v}{c}$ donnée par la théorie approchée de Barré de Saint-Venant. On y voit que, pour des chocs faibles, la pression maxima est loin d'atteindre cette valeur. Corrélativement subsistent dans la barre des vibrations résiduelles très importantes.

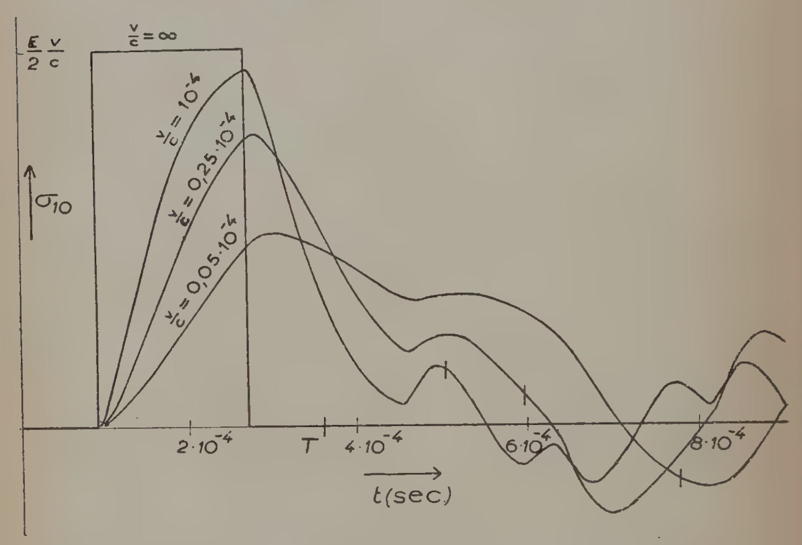


Fig. 28. — Pression au milieu du barreau, lors du choc. Le petit trait vertical marque la fin du choc.

En adoptant :

$$c = 5\ 000 \text{ m./sec.} \qquad E = 20\ 000 \text{ kg./mm}^2$$

on obtient les valeurs suivantes pour le maximum de la pression au milieu du barreau (σ_{10} max.), pour l'amplitude des vibrations résiduelles (σ_{10} rés.), pour la durée du choc (T′), pour le temps pendant lequel la pression est supérieure à la moitié du maximum (T″), et pour la valeur maximum de la vitesse à laquelle s'établit la pression ($[d\sigma_{10}/dt]$ max.) :

$v/c.10^4$	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	∞
v (cm/s)	2,5	5	12,5	25	50	75	∞
σ_{10} max. $/ \frac{E}{2} \frac{v}{c}$ . .	0,510	0,620	0,776	0,864	0,942	0,960	1,00
σ_{10} max. (kg/cm²). .	2,55	6,20	19,4	43,4	94,2	144	∞
σ_{10} rés. $/ \frac{E}{2} \frac{v}{c}$ . . .	0,168	0,220	0,236	0,192	0,154	0,133	0,00
σ_{10} rés. (kg/cm²) . .	0,84	2,20	5,9	9,6	15,4	20	
T′ (microsec.). . .	783	689	600	550	505	480	360
T″ (microsec.) . .	430	261	214	195	185	182	180
$[d\sigma_{10}/dt]_{max}$ (Kg/cm².microsec.) .	0,0156	0,039	0,133	0,310	0,93	2,60	∞

c) Valeur moyenne de la pression dans le barreau a un instant donné. — Je compléterai le calcul de Sears en cherchant la valeur moyenne de la pression dans toute la longueur du barreau (qui est proportionnelle à la variation de longueur de ce barreau). On peut l'évaluer à partir des courbes donnant la pression à un instant donné (fig. 29), mais on peut aussi la calculer directement.

Pour cela intégrons l'équation (2) et ses analogues successivement valables au cours du temps par rapport à $t - 1 = u$, en posant :

$$\int_0^u p(u)du = \mathrm{P}(u).$$

On obtient, toutes substitutions faites :

$$(4)\left\{\begin{array}{l} u \leqslant -1 \quad : \mathrm{P}(u) = 0 \\ -1 \leqslant u \leqslant 37 : \mathrm{P}(u) = \frac{\mathrm{E}}{2}\left[\frac{v}{c}(u+1) - \frac{\alpha(u+1)}{d}\right] \\ 37 \leqslant u \leqslant 39 : \mathrm{P}(u) = \frac{\mathrm{E}}{2}\left[\frac{v}{c}.38 + \frac{-\alpha(u+1)+\alpha(u-37)}{d}\right] \\ 39 \leqslant u \leqslant 75 : \mathrm{P}(u) = \frac{\mathrm{E}}{2}\left[\frac{v}{c}(77-u) + \frac{-\alpha(u+1)+\alpha(u-37)+\alpha(u-39)}{d}\right] \end{array}\right.$$

La pression moyenne dans la barre à l'instant t vaut :

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{1}{20}\int_0^{20}[p(t-x) - p(t-40+x) + p(t-40-x) - p(t-80+x) + p(t-80-x)\ldots]dx$$

$$= \frac{1}{20}\left[\int_{t-20}^{t} p(u)du - \int_{t-40}^{t-20} p(u)du + \int_{t-60}^{t-40} p(u)du \ldots\right]$$

$$= \frac{1}{20}[P(t) - 2P(t-20) + 2P(t-40) - 2P(t-60)\ldots]$$

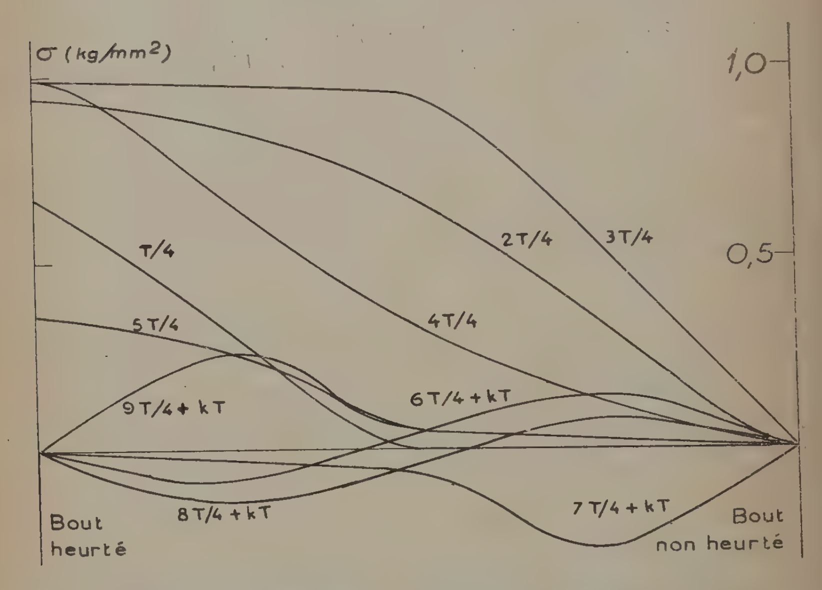


Fig. 29. — Etat du barreau heurté à différents instants ($v = 50$ cm/sec). T = temps mis par une onde de compression pour aller et revenir tout le long du barreau = $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec.

c'est-à-dire, pour $t \leqslant 75$:

$$\sigma(t) = \frac{E}{2}\left[\frac{v}{c}\,\frac{M}{20} + \frac{-\alpha(t+1) + 2\alpha(t-19) + \alpha(t-37) - \alpha(t-39) - 2\alpha(t-57)}{d}\right]$$

avec les valeurs successives suivantes pour M :

t . . .	— 1	19	37	39	57	75
M . . .	0	$t+1$	$39-t$	$76-2t$	$37-t$	$t-77$

Le calcul n'est valable que jusqu'à la fin du choc, à l'instant T′. Pour $u > T'$, $p(u) = 0$, et l'égalité :

$$P(u) = P(T') = \text{constante}$$

doit remplacer l'égalité (4) correspondante.

La figure 30 montre, pour les mêmes valeurs du rapport v/c, la pression moyenne dans la barre, rapportée à la valeur $\frac{E}{2}\frac{v}{c}$. En adoptant toujours :

$$c = 5\,000 \text{ m/sec} \qquad E = 20\,000 \text{ kg/mm}^2$$

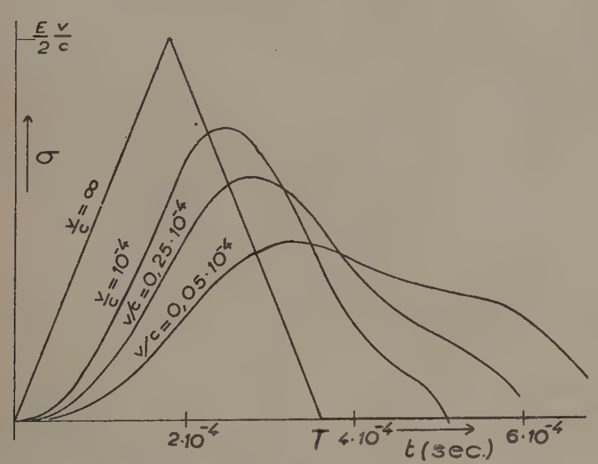


Fig. 30. — Pression moyenne dans le barreau, lors du choc.

on obtient les valeurs suivantes pour le maximum de la pression moyenne $\bar{\sigma}_{max}$, et pour le temps T‴ pendant lequel la pression moyenne est supérieure à la moitié de ce maximum :

$v/c \cdot 10^4$	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	∞
v (cm/sec)	2,5	5	12,5	25	50	75	∞
$\bar{\sigma}_{max} \Big/ \frac{E}{2}\frac{v}{c}$	0,468	0,55	0,640	0,71	0,770	0,80	1,00
$\bar{\sigma}_{max}$ (kg/cm²)	2,34	5,5	16,0	35,5	77	120	∞
T″ (microsec.)	432	320	268	240	222	210	180

APPENDICE III

Etablissement d'un champ magnétique longitudinal dans une barre de fer entourée ou non d'un tube de cuivre.

Nous considérerons la barre cylindrique à section circulaire comme indéfinie. Soit μ sa perméabilité, ρ sa résistivité, R son rayon.

1. Sans tube de cuivre. — Par raison de symétrie, les courants induits sont circulaires et le champ magnétique longitudinal. Ils satisfont à l'équation classique :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial H}{\partial r} + \frac{4\pi\mu}{\rho}\frac{\partial H}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

dont la solution, constamment égale au champ extérieur H_0 à la surface de la barre ($r = R$) et devenant partout égale à H_0 au bout d'un temps infini, est :

$$H = H_0 - \sum A_n J_0\left(c_n \frac{r}{R}\right) e^{-\lambda_n t} \tag{2}$$

c_n étant les racines de la fonction de Bessel $J_0(x)$ et λ_n valant :

$$\lambda_n = \frac{\rho c_n^2}{4\pi\mu R^2}. \tag{3}$$

Les coefficients A sont déterminés par les conditions initiales : champ nul à l'intérieur de la barre et égal à H_0 à l'extérieur. Evaluons :

$$\int_0^R rHJ_0\left(c_n \frac{r}{R}\right) dr = 0 = H_0 \int_0^R rJ_0\left(c_n \frac{r}{R}\right) dr - \sum A_n \int_0^R rJ_0^2\left(c_n \frac{r}{R}\right) dr$$
$$= \frac{H_0 R^2}{c_n} J_1(c_n) - A_n \frac{R^2}{2} J_1^2(c_n).$$

Donc :

$$A_n = \frac{2H_0}{c_n J_1(c_n)}.$$

Ce qui est accessible aux mesures, c'est le flux d'induction dans la barre :

$$\Phi = \int_0^R \mu H 2\pi r dr = \pi R^2 \mu H_0 - \sum \frac{4\pi\mu H_0}{c_n J_1(c_n)} \int_0^R rJ_0\left(c_n \frac{r}{R}\right) dr e^{-\lambda_n t}$$

$$\Phi = \pi R^2 \mu H_0 \left[1 - \sum \frac{4}{c_n^2} e^{-\lambda_n t}\right]. \tag{4}$$

Remarquons en passant que $\Sigma 1/c_n^2 = 1/4$.

2. **Avec tube de cuivre (calcul approché)** — Supposons maintenant la barre entourée d'un tube de cuivre coaxial indéfini, d'épaisseur e faible devant son rayon moyen R', et de résistivité ρ'. Ce tube, lors de l'établissement du champ magnétique, sera le siège de courants induits circulaires de densité E/ρ', E étant le champ électrique d'induction :

$$2\pi R'E = -\frac{d\Phi}{dt}.$$

Si on néglige les courants induits dans le fer ($\rho'/\rho \gg 1$) :

$$\Phi = \pi(R'^2 - R^2)H + \pi R^2 \mu H$$

(1*a*) $$H = H_0 - \pi R^2 \mu \frac{e}{R'} \frac{2}{\rho'} (1 + \varepsilon) \frac{dH}{dt}$$

en posant :

$\frac{1}{\mu}\left(\frac{R'^2}{R^2} - 1\right) = \varepsilon$ (= 0,004 dans notre expérience, négligeable).

L'équation (1*a*) donne :

(2*a*) $$H = H_0 - H_0 e^{-\lambda t}$$

(4*a*) $$\Phi = \pi R'^2 \mu H_0 \left[1 - e^{-\lambda t}\right]$$

avec :

(3*a*) $$\lambda = \frac{\rho' R'}{2\pi R^2 \mu e(1+\varepsilon)}.$$

Nous allons comparer ce décrément $1/\lambda$ au décrément $1/\lambda_1$ du terme prépondérant de (3) :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \alpha(1+\varepsilon)\frac{c_1^2}{2} = 2{,}88\alpha(1+\varepsilon)$$

avec :

$$\alpha = \frac{\rho}{\rho'}\frac{e}{R'}$$ (= 0,95 dans notre expérience).

3. **Avec tube de cuivre (calcul rigoureux).** — Pour tenir compte des courants induits dans le fer, il nous faut remplacer (1*a*) par :

(1) à l'intérieur du fer ($r < R$),

(1*b*) entre le fer et le cuivre ($R < r < R'$) :

(1*b*) $$H(r,t) = H(R,t) = H_0 - \frac{e}{R'}\frac{2}{\rho'}\left[\pi(R'^2 - R^2)\frac{dH(R,t)}{dt} + \int_0^R \mu \frac{\partial H}{\partial t} 2\pi r dr\right].$$

De (1), valable pour $r = R$, on tire :

$$\int_0^R \mu \frac{\partial H}{\partial t} 2\pi r dr = -\frac{\rho}{2} R \left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)_R$$

et l'équation (1*b*) s'écrit :

$$(4b) \qquad H(R,t) = H_0 - \frac{e}{R'}\frac{2}{\rho'}\pi(R'^2 - R^2)\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_R + \alpha R\left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)_R.$$

Il faut trouver une solution de (1) qui soit partout égale à H_0 au bout d'un temps infini et satisfasse à la condition aux limites (4*b*). Essayons :

$$(2b) \qquad H = H_0 - \sum A'_n J_0\left(\beta_n \frac{r}{R}\right) e^{-\lambda'_n t}$$

avec :

$$\lambda'_n = \frac{\rho \beta_n^2}{4\pi\mu R^2}.$$

La condition (4*b*) s'écrit :

$$H_0 - \sum A'_n J_0(\beta_n) e^{-\lambda'_n t} = H_0 - \alpha\varepsilon \sum A'_n \frac{\beta_n^2}{2} J_0(\beta_n) e^{-\lambda_n t}$$
$$- \alpha \sum A'_n \beta_n J_1(\beta_n) e^{-\lambda'_n t}.$$

D'où l'égalité qui détermine les β_n :

$$\frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha\varepsilon}{2}\beta_n^2} = \frac{J_0(\beta_n)}{\beta_n J_1(\beta_n)}.$$

Les racines de cette équation transcendante, pour $\alpha = 0,95$ et $\varepsilon = 0,0040$ sont données dans le tableau ci-dessous, ainsi que le rapport des décréments correspondants, avec et sans tube de cuivre :

n	1	2	3	4	5
β_n	1,30	4,1	7,2	10,3	13,4
c_n	2,40	5,52	8,65	11,79	14,93
$\frac{\lambda_n}{\lambda'_n}$	3,40	1,82	1,44	1,31	1,24

BIBLIOGRAPHIE

I. — *Lois de Rayleigh.*

1. Lord Rayleigh. — *Phil. Mag.*, 1887, **23**, 225.
2. L. Néel. — *Cah. Phys.*, 1942, **12**, 2 et 1943, **13**, 18.
3. L. Néel. — *Ann. Univ. Grenoble*, 1946, **22**, 299.

3 *bis*. K. Sixtus et L. Tonks. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 930 ; 1932, **39**, 357 et **42**, 419 ; 1933, **43**, 70 et 931.
3 *ter*. P. Weiss et J. de Freudenreich. — *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 1916, **42**, 449.
4. F. Preisach. — *Z. f. Phys.*, 1935, **94**, 277.
5. E. Kondorsky. — *J. Physics URSS*, 1942, **6**, 93.
6. L. Néel. — *J. Phys. Rad.*, 1944 [8], **5**, 241 et 265.
7. R. Becker et W. Döring. — *Ferromagnetismus* (Berlin, 1939), chap. XII.
8. G. Montalenti. — *Nuovo Cim.*, 1948, **5**, 154.
9. N. Popzov et L. Tchernikova. — *J. Physics URSS*, 1946, **10**, 85.

II. — *Traînage magnétique.*

10. R. M. Bozorth. — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 124.
11. V. V. Droujinine et R. I. Ianous. — *J. Phys. techn. URSS*, 1947, **17**, 641.
12. C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 640.
13. Lacoste. — *Mesures*, 1944, **9**, 27.
14. A. V. Mitkevitch. — *C. R. Ac. Sc. URSS*, 1935, **2**, 25 et **3**, 209.
15. G. Richter. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1937, **29**, 605.
16. J. L. Snoek. — *Physica*, 1938, **5**, 663.
17. L. Néel. — *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
18. J. Roquet et E. Thellier. — *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **222**, 1288.
19. E. Thellier. — *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **223**, 319.
20. L. Néel. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 49.
20 *bis*. R. Street et J. C. Woolley. — *Proc. Phys. Soc.* [B], 1950, **63**, 509.

21. H. D. Bush et R. S. Tebble. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 370.
21 *bis*. R. S. Tebble, I. C. Skidmore et W. D. Corner. — *Proc. Phys. Soc.* [A], 1950, **63**, 739.

III. — *Effets magnétiques des tensions.*

22. E. Villari. — *Pogg. Ann.*, 1865 [4], **126**, 87.
23. W. Thomson. — *Phil. Trans.*, 1879, **170**, 55.
24. R. Shida. — *Proc. Roy. Soc.*, 1883, **35**, 404.
25. J. A. Ewing. — *Phil. Trans.*, 1885, **176**, 523.
26. C. Chree. — *Phil. Trans.*, 1890, **181**, 329.
27. H. Nagaoka et K. Honda. — *Phil. Mag.*, 1898 [5], **46**, 261.
28. H. Bouasse et Berthier. — *Ann. Chim. et Phys*, 1907 [8], **10**, 199.
29. K. Zschiesche. — *Z. f. Phys.*, 1922, **11**, 201.
30. O. E. Buckley et L. W. Mac Keehan. — *Phys. Rev.*, 1925, **26**, 261.
31. W. L. Webster. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925. **109**, 581.
32. E. P. Tyndall et J. M. Kellogg. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 354.
33. F. Preisach. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1929 [5], **3**, 737.
34. R. Becker et Kersten. — *Z. f. Phys.*, 1930, **64**, 660.
35. M. Kersten. — *Z. f. Phys.*, 1931, **71**, 553.

36. F. Preisach. — *Phys. Z.*, 1932, **33**, 913.
37. N. Akoulov et E. Kondorsky. — *Z. f. Phys.*, 1932, **78**, 801.
38. N. Akoulov, A. Helfenbein et N. Byczkov. — *Z. f. Phys.*, 1932, **78**, 808.
39. M. Kersten. — *Z. f. Phys.*, 1933, **82**, 723.
40. W. Janowski. — *Z. techn. Phys.*, 1933, **14**, 466.
41. H. Littmann. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1936, **27**, 186.
42. L. Merz. — *Arch. Techn. Mess.*, nov. 1937, V, 132-15.
43. E. Kondorsky. — *C. R. Ac. Sc. URSS*, 1938, **20**, 117.
44. M. V. Dekhtiar. — *Techn. Physics URSS*, 1938, **5**, 676 et *J. Physics URSS*, 1939, **1**, 159.
45. S. Velayos. — *Z. f. Phys.*, 1940, **116**, 340.
46. F. D. Smith et C. A. Luxford. — *Inst. Mech. Eng.*, 1940, **143**, 56.
47. F. Förster. — *Z. Metallkde.*, 1940, **32**, 184.
48. F. Förster et K. Stambke. — *Z. Metallkde.*, 1941, **33**, 97.
49. V. I. Drojjina et Ia. S. Chour (Shur). — *J. Physics URSS*, 1941, **4**, 393.
50. M. J. Chirobokov. — *J. Phys. exp. th. URSS*, 1941, **11**, 554.
51. J. Schweizerhof. — *Z. techn. Phys.*, 1941, **22**, 66.
52. G. W. Rathenau et J. L. Snoek. — *Physica*, 1941, **8**, 555.
53. E. H. Lamberger et B. F. Langer. — *Petrol. Eng.*, 1942, **13**, 64.
54. J. Palacios et L. Lozano. — *An. Fis. Quim. Madrid*, 1944, **40**, 629.
55. M. Bayen. — *J. Phys. Rad.*, 1944 [8], **5**, 57.
56. R. M. Bozorth et H. J. Williams. — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 72.
57. R. M. Bozorth. — *Bell Lab. Rec.*, 1946, **24**, 116.
58. G. François. — *Bull. S. B. E.*, 1946, **62**, 1.
59. Ia. S. Chour (J. Shur) et A. S. Khokhlov. — *J. Physics URSS*, 1947, **11**, 77.
60. Ia. S. Chour. — *Bull. Ac. Sc. URSS*, 1947, **11**, 640.
61. S. V. Vonsovskii. — *J. Phys. exp. th. URSS*, 1947, **17**, 1094.
62. M. V. Dekhtiar. — *Bull. Ac. Sc. URSS*, 1947, **11**, 623.
63. A. Langevin, E. Paul et M. Reimbert. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 715.
64. F. Baratta et A. Milone. — *Nuovo Cim.*, 1948, **5**, 58.
65. W. F. Brown. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 147.

66. G. Darmois et G. Ribaud. — *Ann. Phys. Paris*, 1924 [10], **1**, 173.
67. Ia. S. Chour (J. Shur) et V. I. Drojjina. — *C. R. Ac. Sc. URSS*, 1947, **56**, 39.

IV. — *Effets magnétiques des chocs.*

68. G. Berson. — *C. R. Acad. Sc.*, 1888, **106**, 592.
69. M. Ascoli. — *Nuovo Cim.*, 1902 [5], **3**, 6.
70. J. Russell. — *Phil. Mag.*, 1907 [6], **14**, 468.
71. J. Russell. — *Edinbourg Proc.*, 1908, **29**, 1.
72. F. Robin. — *Mém. Trav. Soc. Ing. Civ. F.*, 1912, 798.
73. E. Gumlich et W. Steinhaus. — *Stahl u. E.*, 1913, **33**, 1477.
74. M. B. Moir. — *Phil. Mag.*, 1914 [6], **28**, 738.
75. G. Becknell. — *Phys. Rev.*, 1916, **8**, 504.

76. G. Schmid et U. Jetter. — *Z. Elek. ang. phys. Chem.*, 1942, **48**, 227 et 513.
77. H. Lange et K. Fink. — *Jahrb. deut. Luftfahrforsch.*, 1943.
78. W. Gerlach. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 142.

V. — Aimantation en présence d'un champ transversal.

79. R. Gans. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1909 [4], **29**, 301.
80. H. Nagaoka. — *Congrès Int. Phys.*, 1900, **2**, 536.
81. J. R. Ashworth. — *Phil. Mag.*, 1914 [6], **27**, 356.
82. E. Fromy. — *Ann. Phys. Paris*, 1927 [10], **8**, 626.
83. A. Perrier et H. Favez. — *Helv. Phys. Acta*, 1936, **9**, 563.
84. A. Perrier. — *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, 360.
85. H. A. Perkins et H. D. Doolittle. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 811.
86. O. Dahle. — *Ark. Mat. Ast. och Fys.*, 1942, **28**, 1.
87. G. S. Gorèlik. — *Bull. Ac. Sc. URSS*, 1944, **8**, 172.
88. G. Gorèlik, Kh. Goronina et I. Joukova. — *C. R. Ac. Sc. URSS*, 1944, **44**, 235.
89. H. R. Sarna et O. P. Sharma. — *Indian J. Phys.*, 1944, **18**, 243.
90. F. J. Beck et J. M. Kelly. — *J. Appl. Phys.*, 1948, **19**, 551.
91. L. Néel. — *Cah. Phys.*, 1943, **17**, 47.

Appendice II. — Etude mécanique du choc.

92. H. Hertz. — *J. de Crelle*, 1882, **92**, 156.
93. W. Voigt. — *Wied. Ann.*, 1882, **19**, 44.
94. Barré de Saint-Venant et Flamant. — *C. R. Ac. Sc.*, 1883, **97**, 127 214, 281 et 444.
95. M. Hamburger. — *Wied. Ann.*, 1886, **28**, 653.
96. Sears. — *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 1912, **21**, 49.
97. W. Voigt. — *Ann. Phys. Lpz.*, 1915 [4], **46**, 657.
98. E. W. Tschudi. — *Phys. Rev.*, 1921, **18**, 423.
99. J. E. Wagstaff. — *Proc. Roy. Soc.* (A), 1924, **105**, 544.
100. S. Timoshenko. — *Théorie de l'Elasticité* (Liège, 1936), 416.
101. Z. Tuzi et M. Nisida. — *Phil. Mag.*, 1936, **21**, 448.
102. L. Bergeron. — *Mém. Soc. Ing. Civ. F.*, 1937, 407.
103. H. Mintrop. — *Z. techn. Phys.*, 1939, **20**, 314.
104. R. Fanning et W. Basset. — *J. Appl. Mech.*, 1940, **7A**, 24.
105. H. Mintrop. — *Arch. Tech. Mess.*, 1943, V, 142 et 146.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE COVARIANTE DU CHAMP NUCLÉAIRE : ANALYSE DES PROCESSUS DE DIFFUSION NUCLÉON-NUCLÉON [1]

Par M. Claude MARTY

INTRODUCTION

L'interprétation théorique des forces nucléaires a été marquée par deux dates essentielles : 1928 qui a vu la première application de la mécanique ondulatoire à l'étude d'un processus nucléaire (émission de particules α) et 1935 quand Yukawa montra que les principales caractéristiques des forces liées aux nucléons pouvaient s'interpréter à l'aide d'un champ nouveau, dit mésique. De ces recherches sortirent par la suite deux sortes de théories distinctes, les unes que nous appellerons phénoménologiques où l'on vise à schématiser les forces nucléaires par des lois simples, les secondes dites théories mésiques qui s'efforcent de pénétrer le mécanisme des interactions et de lier entre eux les grands phénomènes nucléaires. A l'heure actuelle aucun de ces types de formalismes n'est satisfaisant et il ne semble pas inutile de passer en revue les difficultés rencontrées afin de voir si certaines d'entre elles ne peuvent être levées grâce aux progrès récents faits par la théorie quantique des champs. Telle est l'origine de ce travail dont le but est double : d'une part, montrer que de nombreux raisonnements faits d'ordinaire à l'aide des théories mésiques des forces nucléaires reposent sur des hypothèses qui jouent

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 1er décembre 1950 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

profondément sur les résultats obtenus et, d'autre part, en utilisant des théories explicitement covariantes de réviser et de compléter certaines de nos connaissances sur les champs mésiques et leurs applications aux noyaux.

Dans la première partie de cet exposé on trouvera rassemblés les principaux résultats expérimentaux relatifs aux nucléons, au système de deux corps ainsi qu'aux interactions nucléons-mésons et un résumé des différentes théories du champ nucléaire. On montrera que les formalismes phénoménologiques, bien que très satisfaisants pour des processus de faible énergie sont inadéquats pour rendre compte *aussi* de ce qui se passe à des énergies plus élevées. Les méthodes phénoménologiques ont eu une grande importance dans l'étude des théories mésiques du noyau et en particulier on a toujours recherché quel type de loi de force pouvaient donner ces dernières. Or les champs mésoniques conduisent à des expressions des potentiels d'interaction sous forme d'intégrales de Fourier sans transformées simples dans l'espace ordinaire, sauf si l'on suppose que l'on a affaire à des nucléons de masse infinie. Cette hypothèse, peu satisfaisante d'un point de vue physique, agit grandement sur les résultats obtenus, si bien qu'il est désirable de se libérer de cette approximation. Ceci peut être fait à l'aide des formalismes explicitement covariants de la théorie des champs quantiques. De plus, puisque les théories mésiques ne donnent pas d'expression maniable pour des potentiels d'interaction, on comparera les prévisions théoriques aux données sur les collisions de nucléons à grande énergie où l'on peut employer l'approximation de Born et non aux états liés du deutéron.

Parmi les diverses théories covariantes proposées, celle de Feynman est particulièrement commode pour le problème envisagé. Toutefois cet auteur n'ayant publié jusqu'à présent qu'une justification intuitive de son formalisme, il nous a paru utile d'établir de façon explicite les règles des graphes à partir d'une théorie hamiltonienne. Ce procédé a l'avantage supplémentaire de permettre un traitement unique des états liés ou de diffusion et d'éviter ainsi toutes les difficultés de la matrice S.

Il est ensuite possible, grâce à la méthode de Feynman d'établir très rapidement les sections efficaces nucléon-nucléon pour le mélange le plus général de champs mésiques de spin 0 ou 1, chargés, neutres ou symétriques. Les calculs étant basés sur l'approximation de Born, on donnera une méthode rapide pour juger de l'erreur que l'on peut faire en négligeant les corrections radiatives ; on verra en particulier que la méthode de Born est inapplicable au champ pseudoscalaire et très satisfaisante pour les mésons scalaires. Il est ensuite aisé de montrer qu'aucun champ simple scalaire ou de spin 1, chargé, neutre ou symétrique ne peut servir de base à une théorie mésique des forces nucléaires. Il en est de même pour tous les mélanges de deux champs.

Ce sont ces conclusions qui permettent de juger l'apport des formalismes relativistes dans l'analyse du champ nucléaire ; elles diffèrent notablement des résultats des approximations statiques, comme on le verra au cours de la seconde partie de cet exposé.

N. B. — Afin de ne pas alourdir l'exposé des résultats classiques on renverra souvent à l'ouvrage de L. Rosenfeld, *Nuclear Forces* (1948) indiqué par l'abréviation *N. F.*. D'autre part nous représenterons les termes « neutron » et « proton » par N et P respectivement.

PREMIÈRE PARTIE

DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIES DES FORCES NUCLÉAIRES

CHAPITRE PREMIER

LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

1. Choix des données expérimentales. — Les résultats bruts des expériences en radioactivité ou en rayonnement cosmique sont de valeur très inégale lorsqu'on veut vérifier la validité d'une théorie des forces nucléaires. Mais s'il s'agit de propriétés fondamentales, comme la loi de force d'interaction entre nucléons, on peut dégager un certain nombre de faits « cruciaux » dont toute théorie devra rendre compte. Ce sont tout d'abord les propriétés des nucléons eux-mêmes en tant que particules fondamentales, puis celles du deutéron ou en général du problème des deux corps en radioactivité. Il n'est pas nécessaire d'aller plus avant pour les besoins du présent travail bien qu'il existe une masse considérable de données sur les noyaux lourds. Enfin une théorie des forces nucléaires doit rendre compte non seulement des interactions de nucléons entre eux, mais encore de leur couplage avec d'autres particules : mésons, photons, leptons, etc...

Nous allons rassembler dans ce chapitre les données principales relatives aux collisions de nucléons dont nous aurons à nous servir souvent dans la suite.

2. Les collisions neutron-proton. — On possède maintenant un grand nombre de données sur les collisions neutron-proton, jusqu'à

des énergies de neutrons incidents de 300 MeV dans le système du laboratoire. Pour la commodité nous diviserons les résultats expérimentaux en deux groupes : énergies neutroniques inférieures ou supérieures à 40 MeV.

Pour la première catégorie, nous renverrons pour un exposé

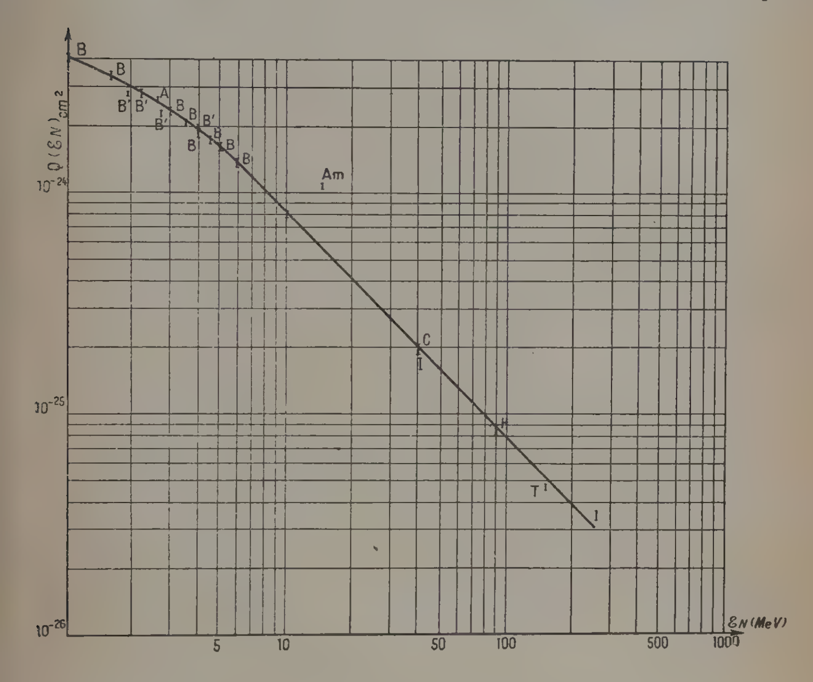


Fig. 1.

A	Référence (76).	C	Référence *apud* (3).
Am	» (77).	H	» (1).
B	» (78).	K	» (5 *bis*).
B'	» (79).	T	» (5).

détaillé critique aux ouvrages d'ensemble ([1]), notamment pour la diffusion des neutrons thermiques (cf. fig. 1).

Dans le second groupe de résultats ($\mathcal{E}_N > 40$ MeV), on utilise des neutrons incidents produits par « stripping » de deutérons. Les résultats publiés jusqu'à présent se rapportent aux distributions angulaires fournies par des neutrons de 40 et 90 MeV. Dans une première série

([1]) Par exemple *N. F.*, p. 107.

d'expériences, on envoie un faisceau de neutrons à ouverture angulaire étroite sur une substance hydrogénée disposée en couche mince et l'on détecte les protons diffusés à l'aide d'un télescope de trois compteurs en coïncidence.

Les résultats expérimentaux ont été portés sur la figure 2. Les sections efficaces totales sont :

$$Q(40\ \text{MeV}) = 0{,}170 . 10^{-24}\ \text{cm}^2 \qquad Q(90\ \text{MeV}) = 0{,}076 . 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

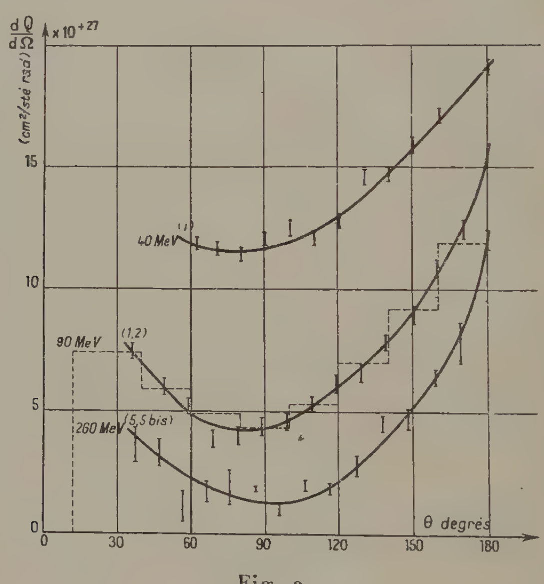


Fig. 2.

Les mêmes expériences ont été répétées à la chambre de Wilson ; l'histogramme des résultats a été porté également sur la figure 2. Si l'on trace une courbe moyenne à l'aide de l'histogramme et de la distribution par compteurs, on peut lui attribuer une équation de la forme (3) :

$$\text{(I-1)}\quad dQ(\theta) = C^{te}\left[1 - 0{,}14 . P_1(\theta) + 0{,}73 . P_2(\theta) + 0{,}08 . P_3(\theta) + 0{,}17 . P_4(\theta)\right]$$

où P_n est le polynôme de Legendre normalisé d'ordre n.

Il sera commode également de caractériser ces résultats par les rapports :

$$\Lambda = \frac{dQ\,(180^\circ)}{dQ\,(90^\circ)} \text{ dit } \textit{facteur d'asymétrie} \text{ et } \rho = \frac{dQ\,(180^\circ)}{dQ\,(0^\circ)}.$$

On a pris ici :

(I-2) $$\Lambda(90 \text{ MeV}) = \frac{dQ\,(180°)}{dQ\,(90°)} = 3,7 \pm 0,1.$$

Le rapport ρ est moins bien défini que Λ, puisqu'il faut extrapoler la courbe expérimentale, ou bien utiliser l'équation (I-2). En prenant cette deuxième méthode on trouve $\rho\,(90 \text{ MeV}) = 1,20$ et par extrapolation, en étant très large sur les limites d'erreur :

(I-3) $$1 < \rho\,(90 \text{ MeV}) < 1,5.$$

On peut donc dire avec certitude qu'il y a prédominance de la diffusion vers l'arrière.

La figure 2 donne aussi les résultats expérimentaux pour $\mathcal{E}_N = 40$ MeV, mais les conclusions qu'on peut en tirer sont moins nettes que ci-dessus. Analytiquement la section efficace élémentaire de choc, *supposée symétrique*, par rapport à la valeur $\theta = 90°$ est (3) :

(I-4) $$dQ(\theta) = C^{te}\,[1 + 0,26\,.\,P_2(\theta) + 0,02\,.\,P_4(\theta)].$$

$\mathcal{E}_N$ (MeV)	Méthode	$Q(\mathcal{E}_N) \times 10^{24}$ cm²	Références
41,4	protons de recul, compteurs	0,17 ± 0,01	1)
40	neutrons diffusés par $^{12}C(n, 2n)^{11}C$	0,202 ± 0,007	d'après (3)
	»	0,217	(4)
90 ± 3	protons de recul, chambre de Wilson	0,09 ± 0,01	(6)
	protons de recul, compteurs	0,08 ± 0,01	(1)
95 ± 5	fission Bi	0,073 ± 0,002	d'après (3)
153 ± 3	protons de recul, compteurs	0,047 ± 0,001	(51)
260	protons de recul, compteurs	0,027 ± ?	(4)
280	d°	∼ 0,03	(5)

On en déduit : $\Lambda(40 \text{ MeV}) \approx 1,7$, $\rho(40 \text{ MeV}) = 1$.

A titre de comparaison, rappelons qu'aux basses énergies de l'ordre de 10 MeV, on a $\Lambda = \rho = 1$. Pour des énergies plus élevées, on ne dispose à l'heure présente que de résultats fragmentaires (4).

A partir de mesures d'atténuation des faisceaux neutroniques utilisés, il est possible de remonter aux sections efficaces totales. Les divers résultats peuvent être rassemblés comme dans le tableau p. 835.

On trouvera sur la figure 2, les différentes déterminations des sections efficaces totales $Q(\mathcal{E}_N)$ dans l'intervalle $1 < \mathcal{E}_N < 300$ MeV. Il est fort intéressant de noter qu'à la précision des données ci-dessus, on peut mettre la variation de Q en fonction de $\mathcal{E}_N$ sous la forme :

(I-5) $\quad Q = Q_0/\mathcal{E}_N \qquad \mathcal{E}_N > 10$ MeV

avec $Q_0 \approx 8 . 10^{-24}$ cm², $\mathcal{E}_N$ étant, rappelons-le, l'énergie *cinétique* du neutron incident dans le référentiel du *laboratoire*.

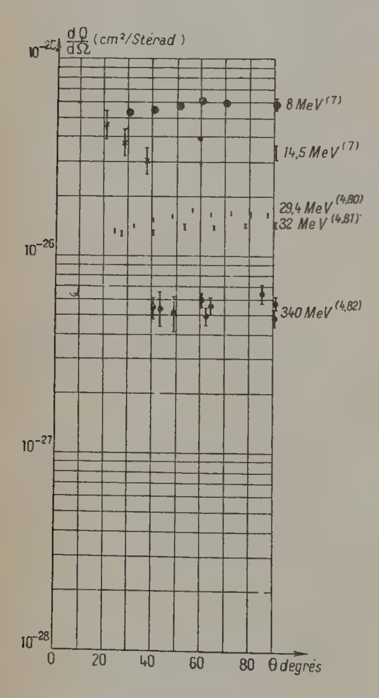


Fig. 3.

3. Les collisions proton-proton. — Si $dQ(\theta)$ est la section efficace différentielle de diffusion sous un angle θ, on pourra exprimer les résultats expérimentaux, lorsqu'on ne fait que des mesures relatives, à l'aide du rapport :

(I-8) $\qquad dQ(\theta)/dQ\,(45°)$

ou mieux en comparant $dQ(\theta)$ à la section efficace coulombienne pure, dQ_c, qui existerait seule si les forces nucléaires n'intervenaient pas. Ce dernier rapport dQ/dQ_c est particulièrement significatif lorsqu'il s'agit de chocs de protons de faible énergie où les interactions électromagnétiques tiennent une grande place.

A titre d'exemple on trouvera sur la figure 3 quelques résultats relatifs aux énergies 8,15 (7), 32 (4) MeV. Pour de très grandes énergies on ne dispose que de renseignements préliminaires (4) (4*b*) dans l'intervalle angulaire 40°-90° à $\mathcal{E}_P = 340$ MeV. La courbe entre 45° et 90° par exemple, en contraste avec ce qui se passe pour les chocs NP, est très « plate ».

Aucune de ces expériences ne permet d'avoir la section efficace totale PP.

4. Interaction entre les nucléons et d'autres particules. — Les nucléons ne réagissent pas seulement les uns sur les autres, mais aussi avec des particules de nature différente comme électrons, mésons, etc., et par des forces spécifiques.

Nous mentionnerons ces faits surtout pour mémoire, car nous n'aurons à faire appel à eux que de façon qualitative par la suite. La première interaction de ce genre qui ait été connue est la radioactivité β et son corollaire les captures électroniques. Il s'agit, on le sait, pour les noyaux de la possibilité d'émettre des positons et des négatons et de capturer des électrons liés aux édifices atomiques (8).

Plus intéressante pour nous est l'émission des mésons lourds par les noyaux. Ainsi en irradiant par des rayons α de 380 MeV des cibles de carbone (9) on a pu produire des particules qui ont toutes les caractéristiques des mésons π de Powell (10). Ces corpuscules, créés avec des énergies cinétiques faibles, sont rapidement freinés par passage dans la matière, en l'occurrence la gélatine des plaques photographiques. En fin de parcours, les mésons négatifs sont capturés par les noyaux et forment des étoiles indiquant un fort couplage méson π^--nucléon. Les particules positives, en raison de la répulsion coulombienne, ne donnent pas de réactions nucléaires mais se désintègrent en un nouveau type de méson appelé ordinairement μ et que l'on a tout lieu d'identifier avec les corpuscules de masse 200 du rayonnement cosmique.

On ne dispose encore que de peu de données précises sur les mésons π, la plupart du temps sous forme de brèves communications dont il est impossible de discuter la précision. Ainsi la masse a été mesurée par déviation des particules dans le champ magnétique du cyclotron ; en supposant que la charge des mésons π est égale en valeur absolue à e charge de l'électron on trouve (11, 12) :

Masse du méson positif :	$m_{\pi+} = 286 \pm 6$	(unité : masse
» » négatif :	$m_{\pi-} = 285 \pm 10$	de l'électron)

Des valeurs plus récentes (13) donnent : $m_\pi = 276 \pm 6$.

Ces valeurs de m_π et l'adoption de la charge e pour le méson sont compatibles avec les déterminations du « scattering » ou déviation autour de la trajectoire moyenne que l'on observe dans les plaques de photo (11).

La vie moyenne des mésons π se mesure en comparant dans le vide l'intensité de faisceaux mésiques ayant effectué un, trois ou cinq demi-tours dans le champ magnétique du cyclotron. En raison de

leur vie moyenne t, le nombre de ces particules décroît avec la distance parcourue et conduit aux valeurs :

$$t_{\pi-} = (7{,}7 \pm {}^{2,1}_{1,5}) \, . \, 10^{-9} \text{ s. } (14)$$
$$t_{\pi+} = 1{,}97 \pm 0{,}01 \, . \, 10^{-8} \text{ s. } (15)$$

la différence entre ces deux valeurs n'étant pas significative.

Comme on n'a jamais vu dans les plaques de photos que des désintégrations $\pi^+ \rightarrow \mu^+$ (et jamais $\pi^+ \rightarrow e^+$ par exemple) et que les mésons μ^+ forment un groupe monocinétique on a tout lieu de croire que le seul phénomène responsable de la désintégration $\pi - \mu$ est la transition :

$$\pi^{\pm} \rightarrow \mu^{\pm} + \mu_0$$

ou décomposition du méson lourd $\pi^{\pm}$ en un méson habituel $\mu^{\pm}$ et un corpuscule neutre non visible d'ordinaire dans les conditions où l'on opère.

On n'a pratiquement aucun renseignement sur le méson neutre. Une première étude indirecte a été faite en analysant les photons qui accompagnent les collisions proton-nucléon (16). La distribution angulaire de la radiation électromagnétique est en accord assez bon avec l'hypothèse d'un méson π neutre de désintégrant en deux photons. D'autre part, on peut envisager les réactions nucléaires suivantes résultant de la capture de mésons π^- par des protons :

$$\pi^- + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{N} + \gamma$$
$$\begin{cases} \pi^- + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{N} + \pi_0 \\ \quad \pi_0 \rightarrow \gamma + \gamma' + \ldots \end{cases}$$

Chacune de ces réactions conduit à des photons, mais tandis que ceux-ci ont une énergie de 130 MeV dans le premier cas, elle est nettement inférieure dans le second. Des résultats préliminaires (17) indiquent que la première réaction est peu importante vis-à-vis de la seconde, avec émission de *deux* photons (18).

Le méson μ (11, 19, 20) est faiblement lié avec la matière nucléaire ainsi qu'en témoignent les expériences maintenant classiques, de Piccioni et de ses collaborateurs (20), confirmées par Nereson (24), sur l'absorption de ces particules par des écrans de substances diverses.

Enfin pour terminer ce bref rappel sur le domaine des mésons, citons l'existence très probable d'une particule dite méson τ, de masse de l'ordre de 1 000, signalée pour la première fois par Leprince-Ringuet (25). Cette particule serait très instable $t_{\tau} = (3 \pm 2) \, . \, 10^{-10}$ s. et très rare (26, 27).

CHAPITRE II

THÉORIES PHÉNOMÉNOLOGIQUES DES FORCES NUCLÉAIRES

5. Introduction. — Nous entendons par théories phénoménologiques des forces nucléaires les théories où l'on cherche à rendre compte des propriétés des noyaux et des processus de la radioactivité en général sans faire appel à un mécanisme détaillé des phénomènes d'interaction. Naturellement, on ne peut alors grouper dans un cadre général les trois grands types de résultats rappelés au chapitre premier, à savoir : propriétés des nucléons, du système de deux corps et interactions nucléons-mésons. On verra néanmoins que les théories phénoménologiques ont permis de mettre en évidence certains faits importants dont nous aurons à discuter la portée et c'est à ce titre que nous allons résumer les caractéristiques principales de celles-ci en nous référant au système de deux corps.

Le programme d'étude peut être résumé ainsi : on cherchera tout d'abord à raisonner de façon très générale sur les caractères de l'interaction entre deux nucléons, ceci à l'aide de considérations d'invariance. Ensuite on fera des hypothèses particulières pour voir quelles sont les lois de force acceptables et l'on discutera dans quelle mesure les propriétés des interactions nucléaires dépendent de ces hypothèses.

La plupart des problèmes traités dans la littérature se bornent à des approximations non relativistes où l'on admet que le deutéron obéit à une équation de Schrödinger. Toutefois comme les données expérimentales s'étendent de plus en plus au domaine des grandes énergies, il est intéressant de postuler dès le départ une équation de Dirac pour décrire le mouvement de chaque nucléon ; par un procédé de réduction convenable on retrouvera à l'approximation quasi-statique, l'équation de Schrödinger habituelle.

6. Fonctions propres du deutéron. — Pour résoudre le problème des deux corps, il convient de chercher les énergies et fonctions propres de l'équation :

$$(\text{II-1}) \qquad ([(\rho_1 \overset{(1)}{\vec{\sigma}}) - (\rho_1 \overset{(2)}{\vec{\sigma}})]\vec{p} + (\overset{(1)}{\rho_3} + \overset{(2)}{\rho_3})M + V)\Psi = E\Psi$$

où $\vec{p}$ est le moment d'un des nucléons, dans le système du centre de gravité, V le potentiel d'interaction, E l'énergie *totale* du deutéron, $\overset{(i)}{\rho_1}$, $\overset{(i)}{\rho_3}$, $\overset{(i)}{\vec{\sigma}}$ sont les matrices habituelles de Dirac pour le $i^{\text{ème}}$ nucléon. Nous admettons que protons et neutrons ont la même masse M. La fonction d'onde Ψ est obtenue par fusion des fonctions d'onde de

chacun des nucléons ; elle a seize composantes. En se basant sur des considérations d'invariance, Kemmer (28) a pu classer les diverses fonctions Ψ en systèmes bien définis. Nous emploierons ici la méthode approchée donnée par L. Rosenfeld [1].

A l'approximation de Pauli, on peut écrire la fonction Ψ du système sous la forme d'un produit de trois quantités, la première (τ) relative au spin isotopique, la seconde (σ) se rapportant au spin ordinaire et la dernière $\psi(\vec{x})$ aux variables d'espace : $\Psi=(\tau).(\sigma).\psi(\vec{x})$. Naturellement le nucléon obéissant à la statistique de Fermi-Dirac, Ψ doit être antisymétrique vis-à-vis des permutations des variables des deux nucléons. Il est facile de trouver les valeurs propres de l'opérateur de spin total, ou plus exactement de sa projection sur un axe. Elles appartiennent aux deux valeurs propres 0 et 1 de l'opérateur $\left(\overset{(1)}{\vec{\sigma}}+\overset{(2)}{\vec{\sigma}}\right)/2$, cette dernière étant dégénérée d'ordre trois. Nous écrirons alors les fonctions propres (σ) sous la forme :

(II-2) état singulet $^1(\sigma)_0$ état triplet $^3(\sigma)_0$, $^3(\sigma)_1$, $^3(\sigma)_{-1}$

où les indices supérieur et inférieur indiquent respectivement la dégénérescence de l'état et la valeur de $\left(\overset{(1)}{\vec{\sigma}}+\overset{(2)}{\vec{\sigma}}\right)/2$ pour l'état considéré.

Le passage des coordonnées cartésiennes $\vec{x}$ aux coordonnées polaires r, θ, φ facilite l'expression de l'invariance de Ψ par rapport au groupe des rotations et retournements de l'espace ordinaire. Ecrivant : $\psi(x)=Z(\theta, \varphi)f(r)$, la fonction d'onde totale du système devient :

(II-3) $$\Psi=(\tau)(\sigma)Z(\theta, \varphi)f(r).$$

Le moment total du système $\vec{J}=\vec{x}\wedge\vec{p}+\left(\overset{(1)}{\vec{\sigma}}+\overset{(2)}{\vec{\sigma}}\right)/2$ permet de réduire le produit (σ)Z suivant les fonctions propres des opérateurs J^2 et J_z (projection de $\vec{J}$ sur un axe z). On trouve des fonctions d'onde, combinaisons linéaires de fonctions $^\sigma Z_j^{(l)m}$ schématisées ainsi :

1 : état singulet } ← valeur du moment orbital
3 : état triplet } $^\sigma Z_j^{(l)m}$ ← valeur de la projection du moment total
← valeur du moment total

Puisque les matrices ρ et τ précédemment introduites sont formellement identiques aux matrices σ de Pauli, on peut répéter les raisonnements qui conduisent à (II-2). On trouve les valeurs propres 0 associées à $^1(\rho)_0$ ou $^1(\tau)_0$ et 1 avec pour fonctions d'ondes $^3(\rho)_{\pm1,0}$, $^3(\tau)_{\pm1,0}$.

[1] *N. F.*, p. 53.

Les fonctions d'onde (τ) caractérisent l'état de charge des nucléons du système de deux corps.

Fonction d'onde	$^1(\tau)_0$	$^3(\tau)_{-1}$	$^3(\tau)_0$	$^3(\tau)_1$
Système . . .	NP	PP	NP	NN

Dans le cas d'un potentiel V nul ou statique, les grandeurs (ρ) permettent le classement des fonctions d'ondes de l'ensemble de deux nucléons suivant la vitesse relative de ceux-ci :

(II-4) $f(r) = f_0 + f_v + f_{v^2}$

où $f_0 = {}^3(\rho)_1 . {}^3f_1$ est le terme indépendant des vitesses.
$f_v = {}^3(\rho)_0 {}^3f_0 + {}^1(\rho)_0 {}^1f_0$ est le terme en p/M.
$f_{r^2} = {}^3(\rho)_{-1} {}^3f_{-1}$ est le terme en p^2/M^2.

f_0 est dite *grande composante*, f_v et f_{v^2} étant les *petites composantes*. On vérifie alors sans peine que la grande composante obéit à une équation de Schrödinger, celle-là même qu'on aurait postulé si on avait traité le problème de deux corps de façon non relativiste.

Dans toutes les questions ne mettant en jeu que des nucléons de vitesse modérée, on se bornera à étudier des fonctions d'ondes Ψ de la forme :

$$\Psi_{(1)} = \sum_{l'} (\tau)(\sigma)\sigma Z_j^{(l')m}(\theta, \varphi) \frac{{}^\sigma R(r)}{r} \tag{II-5}$$

dont la partie radiale R vérifie l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{1}{M}\left[\frac{d^2}{dr^2}{}^\sigma R^l - \frac{l(l+1)}{r^2}{}^\sigma R^l\right] + \sum_{l'} V_{ll'} {}^\sigma R^{(l')} = {}^\sigma\mathcal{E} . {}^\sigma R^{(l)} \tag{II-6}$$

où $V_{ll'}$ est l'élément de matrice relatif à une transition $l \to l'$ et ${}^\sigma\mathcal{E}$, l'énergie de *liaison* (au sens général de ce mot) pour le système de deux corps dans l'état l.

La valeur l du moment orbital $\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p}$ permet de classer les états suivant leur parité $(-1)^l$. On a, suivant les valeurs du moment total J et avec les notations spectroscopiques usuelles :

J	Etats pairs	Etats impairs
0		$^3P_0$
1	$^3S_1 + {}^3D_1$	$^3P_1$
2	$^3D_2$	$^3P_2 + {}^3F_2$

L'antisymétrie de la fonction d'onde totale $\Psi_{(1)}$ de (II-5) permet enfin de préciser les fonctions (τ) acceptables.

7. Classification des potentiels d'interaction. — On peut prouver sans peine que l'opérateur d'interaction statique V peut se mettre sous la forme (¹) :

$$\text{(II-7)} \qquad V = \sum_{\lambda\mu} A^{\lambda\mu} V^{\lambda\mu} = \sum_{\lambda\mu} A^{\lambda\mu} I_\tau^\lambda I^\mu \varphi\left(\frac{r}{a_{\lambda\mu}}\right)$$

où I_τ et I sont respectivement des invariants vis-à-vis des déplacements autour de l'axe τ_3 de l'espace des spins isotopiques et des rotations et retournements de l'espace ordinaire, φ une loi de force caractérisée par sa portée $a_{\lambda\mu}$. Les $A^{\lambda\mu}$ sont des constantes (appelées aussi intensités) caractéristiques du potentiel.

Les seules combinaisons acceptables pour le produit $I_\tau^\lambda . I^\mu$ sont données ci-dessous avec le nom du couplage correspondant, $A^{(i)}$ représentant l'opérateur A appliqué au $i^{\text{ème}}$ nucléon :

I_τ		I	Couplage	
$\overset{(1)}{I}\,\overset{(2)}{I}$, $\overset{(1)}{\underline{\underline{\tau}}}\,\overset{(2)}{\underline{\underline{\tau}}}$, $\overset{(1)}{\tau_1}\overset{(2)}{\tau_1} + \overset{(1)}{\tau_2}\overset{(2)}{\tau_2}$; $\overset{(1)}{\tau_3}\,\overset{(2)}{I} + \overset{(1)}{I}\,\overset{(2)}{\tau_3}$	à combiner avec	I, $\overset{(1)}{\vec\sigma}\,\overset{(2)}{\vec\sigma}$	central	potentiels statiques.
		$\mathcal{D}^{(n)} = \dfrac{(\overset{(1)}{\vec\sigma}\vec x)(\overset{(2)}{\vec\sigma}\vec x)}{x^2} - \dfrac{\overset{(1)}{\vec\sigma}\,\overset{(2)}{\vec\sigma}}{3}$	tensoriel	potentiels statiques.
		$(\overset{(1)}{\vec\sigma} + \overset{(2)}{\vec\sigma})(\vec x \wedge \vec p)$	spin-orbite	potentiels dynamiques.
$\overset{(1)}{\tau_3}\,\overset{(2)}{I} - \overset{(1)}{I}\,\overset{(2)}{\tau_3}$; $\overset{(1)}{\tau_3}\,\overset{(2)}{\tau_3}$; $\dfrac{I}{2}\left(\overset{(1)}{\underline{\underline{\tau}}} \wedge \overset{(2)}{\underline{\underline{\tau}}}\right)_3$	à combiner avec	$(\overset{(1)}{\vec\sigma} - \overset{(2)}{\vec\sigma})(\vec x \wedge \vec p)$	spin-orbite	potentiels dynamiques.
		$(\overset{(1)}{\vec\sigma} \wedge \overset{(2)}{\vec\sigma})(\vec x \wedge \vec p)$	d°	potentiels dynamiques.

Grâce à ce tableau nous pourrons classer les différents travaux faits sur le problème des deux corps de la façon suivante, où l'ordre historique et la complexité croissante vont souvent de pair :

A) potentiel statique, central ;
B) potentiel statique, central + tensoriel ;
C) potentiels dynamiques.

(¹) *N. F.*, 53 et 314.

Nous allons passer en revue les renseignements que l'on peut tirer de ces différentes études.

8. **Potentiel central.** — C'est de loin le cas le plus simple. L'équation (II-6) devient alors :

$$\text{(II-8)} \qquad -\frac{1}{M}\left[\frac{d^2}{dr^2}{}^{\sigma}R^l - \frac{l(l+1)}{r^2}{}^{\sigma}R^l\right] + {}^{\sigma}V^l . {}^{\sigma}R^l = {}^{\sigma}\mathcal{E} . R^l .$$

(II-8) permet d'analyser en premier lieu les processus de collision NP et PP aux faibles énergies (en tenant compte du champ de Coulomb dans le cas PP). Le fait remarquable est que l'on peut interpréter des sections efficaces expérimentales à l'aide d'une seule loi de force φ, quel que soit le caractère de charge des nucléons et, dans une large mesure, la forme analytique de la fonction φ [1].

C'est cette propriété qu'on appelle *indépendance des forces nucléaires* par rapport au caractère de charge des nucléons. Traduit en langage des spins isotopiques ceci revient à exclure des quantités I_τ du § 7, les opérateurs non invariants par rapport à l'*ensemble* des rotations de l'espace des spins isotopiques. Les seules grandeurs I_τ qui restent à notre disposition sont :

$$\overset{(1)}{1}\ \overset{(2)}{1} \quad \text{et} \quad \overset{(1)}{\underline{\underline{\tau}}}\ \overset{(2)}{\underline{\underline{\tau}}}$$

Passant au domaine des chocs à grande vitesse, on déterminera les sections efficaces de collision $dQ(\theta)$, à partir des paramètres des basses énergies : on ne peut en aucun cas rendre compte, par exemple, des valeurs $\Lambda = \frac{dQ(180°)}{dQ(90°)} \approx 4$ (cf. § 2) données par l'expérience [2]. L'interaction centrale statique ne suffit pas à elle seule à lier les phénomènes des hautes et basses énergies. Rien que de ce point de vue il est nécessaire d'introduire d'autres types de potentiels.

On arrive à la même conclusion si l'on cherche à l'aide de diverses lois de forces les propriétés de l'état fondamental du deutéron. En ajustant les deux paramètres disponibles $a_{\lambda\mu}$ et $A^{\lambda\mu}$ il est toujours possible dans ce cas de retrouver l'énergie de liaison de 2,230 MeV. Mais le moment quadrupolaire est nul dans le cas de forces centrales, qui ne mélangent pas les diverses fonctions d'onde S, P, D... La superposition des fonctions d'onde S et D ne peut se faire que par l'intermédiaire d'un potentiel non central, par exemple tensoriel (qui est

(1) *N. F.*, 158.
(2) *N. F.*, 452.

statique) ou spin-orbite (qui est dynamique). En fait ce second opérateur commute avec le moment orbital total et ne convient pas.

9. Potentiels central et tensoriel. — On doit à Rarita et Schwinger (30, 31) une étude détaillée des états du problème des deux corps à l'aide d'un potentiel du type $I_\tau(c_0 + c_1 \overset{(1)}{\vec{\sigma}}\, \overset{(2)}{\vec{\sigma}} + c_2 \mathcal{D}^{(12)})\varphi(r/a)$ où φ est représenté par un trou de potentiel. Il est possible alors de rendre compte :

— de l'énergie de l'état lié du deutéron (dû surtout à la partie non centrale du potentiel) ;

— du moment quadrupolaire du deutéron ;

— des sections efficaces de collision NP et PP aux basses énergies. En particulier, on peut aussi dans ce cas conclure à l'indépendance des forces nucléaires par rapport à la charge. L'opérateur $\mathcal{D}^{(12)}$ ne donnant qu'une contribution faible aux états ^1S, les conclusions du paragraphe précédent relatives aux opérateurs I_τ acceptables restent valides.

A nouveau, utilisant les paramètres déterminés aux basses énergies on cherchera à rendre compte des collisions nucléon-nucléon à grande énergie. Ce problème a été traité par Ashkin et Wu (32), résolvant l'équation (II-6) soit à l'approximation de Born, soit par une méthode exacte et utilisant les valeurs des paramètres données par Rarita et Schwinger. N'envisageant que la section efficace totale des diffusions NP à 100 MeV, on trouve par le calcul exact et avec une théorie symétrique (c'est-à-dire $I_\tau = \overset{(1)}{\underline{\underline{\tau}}}\,\overset{(2)}{\underline{\underline{\tau}}}$) la valeur $Q_{NP} = 0{,}13 . 10^{-24}$ cm². Le résultat expérimental à 90 MeV est $(0{,}09 \pm 0{,}01) . 10^{-24}$ cm² et d'après la courbe $Q_{NP}(E_N)$ de la figure 1, un peu plus petit à 100 MeV. La valeur théorique, et c'est là un fait général pour les théories symétriques, est nettement au-dessus de la valeur expérimentale. Dans le cas de théories neutres, c'est-à-dire $I_\tau = \overset{(1)}{1}\,\overset{(2)}{1}$, le désaccord est accentué.

Tout récemment, Christian et Hart (3) ont repris le problème du deutéron dans son ensemble, à l'aide de méthodes d'approximation appropriées aux divers cas considérés : énergie de liaison de l'état ^3S, collisions, etc... Toutefois, pour le calcul des processus de choc, ces deux auteurs posent *a priori* que les distributions angulaires à 90 MeV sont symétriques dans le système du centre de gravité, par rapport à $\theta = 90°$. Ceci, comme nous l'avons vu au § 2, n'est certainement pas exact. Ce seul fait conduirait à notre avis à invalider nombre de conclusions de Christian et Hart puisqu'il implique que le potentiel d'interaction est nul pour les configurations impaires. On pourrait y ajouter la prise en considération des forces tensorielles

au moyen d'un potentiel central « équivalent », procédé dont la légitimité est mal définie (1). Au total ces auteurs montrent aussi qu'on ne peut relier de façon simple les processus aux grandes et petites énergies.

On objectera qu'à 100 MeV, il n'est plus tout à fait justifié de traiter le problème des deux corps à l'approximation quasi statique, c'est-à-dire en négligeant les effets dus aux vitesses et que l'on peut espérer, grâce à ceux-ci, réduire les désaccords précédents. C'est ce que nous allons examiner.

10. Corrections dues aux vitesses. — L'idée essentielle qui ressort de ce qui vient d'être exposé est que les corrections dues aux vitesses doivent s'introduire sans modifier de façon notable les résultats aux basses énergies qui, dans l'ensemble, sont satisfaisants.

Une première méthode revient à introduire dans le potentiel d'interaction des termes dépendant du moment relatif $\vec{p}$ des nucléons. Le seul opérateur linéaire en $\vec{p}$ dont nous puissions disposer est le couplage spin-orbite : $(\overset{(1)}{\vec{\sigma}} + \overset{(2)}{\vec{\sigma}})(\vec{x} \wedge \vec{p})$.

Toutefois comme nous l'avons déjà signalé cet opérateur s'annule pour tous les états singulets et pour les états ^3S (2). Il ne fournit donc aucune correction aux diffusions ^1S.

Ceci oblige alors à considérer des potentiels quadratiques en p. Mais alors il n'est plus légitime d'utiliser l'équation de Schrödinger (II-6) qui n'est qu'un cas limite de l'équation plus complète (II-1). En d'autres termes, à côté de l'introduction de potentiel dépendant des vitesses, il devient nécessaire de regarder également les modifications à apporter aux fonctions d'onde au moyen des petites composantes. Cette étude doit être menée avec prudence car le passage de (II-1) à (II-6) peut donner naissance à des difficultés sur lesquelles nous reviendrons à propos des théories mésiques. On peut dire, en gros, que celles-ci sont d'une part la réapparition de pôles en r^{-2} ou r^{-3} pour le deutéron, et d'autre part le mélange des soi-disant grandes et petites composantes.

11. Conclusion. — Il résulte de tout ce qui précède que les théories phénoménologiques peuvent être regardées comme une méthode d'analyse tout à fait acceptable dans le domaine des basses énergies, aussi bien pour les états liés du deutéron que pour les processus de collision. Elles montrent nettement la nécessité de potentiels non cen-

(1) Voir sur ces points : L. Rosenfeld. *Colloque sur les particules fondamentales et les noyaux*, Paris, 1950.
(2) *N. F.*, 333.

traux et permettent de dégager l'hypothèse de l'indépendance des forces nucléaires par rapport à la charge des nucléons. Le désaccord entre expérience et théorie commence aux grandes énergies, semblant indiquer l'existence de forces dépendant des vitesses dans ce domaine.

Toutefois nous savons qu'au-dessus de 200 MeV des phénomènes de collisions inélastiques avec création de mésons ont lieu, et il est fort désirable de traiter sur un pied d'égalité ces processus et les chocs élastiques, ce qui ne peut être fait simplement par les théories phénoménologiques. Au contraire cette unification est en principe possible par l'application des méthodes quantiques des champs. Ce second point de vue a été mis en relief par Yukawa dès 1935 et au cours du prochain chapitre nous nous attacherons à faire une analyse des différents champs mésiques proposés.

CHAPITRE III

THÉORIES MÉSIQUES DES FORCES NUCLÉAIRES

12. Les différents types de champs mésiques. — En opposition avec ce qui vient d'être dit au chapitre II, nous admettrons maintenant que les nucléons ne réagissent pas directement les uns sur les autres. mais sont les sources de champs dont la nature est à préciser. Physiquement parlant ce point de vue, lorsqu'on applique les méthodes de la deuxième quantification, rattache les interactions à des échanges virtuels de corpuscules et permet de *calculer* la loi de force entre nucléons. Par exemple le champ Φ postulé par Yukawa en 1935 obéissant à l'équation :

$$(\square + m^2)\Phi = s \qquad (s \text{ caractéristique des points sources})$$

a des corpuscules associés de masse m et donne un potentiel d'interaction $\frac{e^{-mr}}{r}$ à une distance r du point source. On retrouve ainsi des propriétés essentielles des forces nucléaires : portée limitée (ici m^{-1}) et possibilité de création de nouvelles particules pour des réactions à énergie suffisamment élevée (ici supérieure à m). Enfin grâce aux champs quantiques on peut expliquer les anomalies magnétiques et les différences de masse des neutrons et protons. Toutefois il ne s'agit là pour le moment que de solutions de principe, la théorie des champs conduisant à de sérieuses difficultés dans ce domaine. Il n'en reste pas moins qu'une théorie du champ est à l'heure actuelle le meilleur moyen d'unifier entre eux les différents phénomènes de la physique nucléaire.

C'est en se basant surtout sur le deutéron que l'on a étudié jusqu'ici les diverses théories mésiques et cherché à faire un choix parmi

elles. Mais depuis l'apparition d'accélérateurs à grande puissance, susceptibles de créer des mésons, il devient possible d'analyser directement les propriétés de ces corpuscules et leurs interactions avec les noyaux. Dans ce chapitre on examine systématiquement les différentes théories mésiques proposées en cherchant à traiter sur un pied d'égalité les processus dus aux grandes et petites énergies.

On sait que dans toute théorie des champs, l'interaction entre deux points sources se fait par émission et absorption virtuelles de corpuscules, avec des lois de conservation pour la quantité de mouvement ou le moment angulaire total et la charge électrique. Dans le cas des particules à spin 1/2 comme les nucléons, on envisage l'échange :

— soit d'un ou d'un nombre quelconque de mésons à spin entier (0 ou 1 dans la pratique) ;

— soit de deux ou plus généralement d'un nombre pair de mésons à spin demi-entier (spin 1/2 dans la pratique).

D'autre part, l'existence de mésons positifs, négatifs ou neutres conduit à traiter de façon unique tous ces types de particules. Enfin le postulat de l'indépendance des forces nucléaires par rapport à la charge restreint le choix des théories mésiques à spin entier aux champs soit neutres, soit symétriques selon le sens donné par Kemmer (33) à ce mot. Dans le cas des théories par paires, on peut utiliser indifféremment des champs neutres, chargés ou des combinaisons arbitraires des précédents. Au total les différentes théories mésiques utilisées peuvent se classer ainsi :

— champ de bosons à spin 0 ou 1, neutres ou symétriques,

— théories par paires (fermions ou bosons).

13. Champs mésiques à spin 0 ou 1. — Kemmer (34) a montré qu'il existe quatre types de champs mésiques simples de type scalaire, pseudoscalaire pour le méson de spin zéro, vectoriel ou pseudovectoriel pour le méson de spin un. Les premiers vérifient des équations d'onde du type $(\square + m^2)\Phi = 0$ où Φ est un scalaire ou un pseudoscalaire et les seconds $(\square + m^2)\Phi_\mu = 0$ où Φ_μ est un quadrivecteur ou un pseudoquadrivecteur.

Les interactions avec les nucléons s'expriment analytiquement par des invariants (vis-à-vis des déplacements du groupe de Lorentz) de la forme : $f\overline{\psi}a\psi.\Phi$ ou $f.\overline{\psi}a_\mu\psi.\Phi_\mu$ dits couplage « en f » ne faisant pas intervenir les dérivés des champs mésiques, ou :

$$g\overline{\psi}a_\mu\psi\frac{\partial\Phi}{\partial x_\mu}, \qquad g\overline{\psi}a_{\mu\nu}\psi.\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\Phi_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial\Phi_\mu}{\partial x_\nu}\right)$$

dits couplages « en g » contenant les dérivées premières des Φ ou Φ_μ. Les grandeurs $\overline{\psi}\ \ldots\ \psi$ sont construites à partir des spineurs définissant le mouvement des nucléons.

Le procédé le plus simple pour tenir compte automatiquement des interactions est de partir d'un lagrangien et d'en déduire par un principe variationnel les équations du mouvement ou l'hamiltonien correspondant. Etant donnée une densité lagrangienne L fonction des variables dynamiques $\overline{\psi}$, ψ, Φ, Φ_μ et de leurs dérivées premières, on trouve que l'hamiltonien est décomposable en plusieurs termes :

$$\text{(III-1)} \qquad H = H_N + H_M + H_1 + H_2 = H_0 + H_1 + H_2$$

où H_N et H_M sont respectivement les hamiltoniens des nucléons et mésons libres, tandis que H_1 représente une interaction entre nucléons et mésons linéaire en f ou g et H_2 un terme de couplage de contact quadratique en f ou g. Cette dernière interaction est souvent de la forme $(\overline{\psi}a\psi)^2$ où a est une des matrices que l'on rencontre dans la théorie de Dirac.

A l'aide des champs précédents on peut étudier les interactions entre deux nucléons en employant une méthode de perturbation et en supposant que les particules nucléaires ont une masse infinie (ce qui correspond à un problème statique). Dans ces conditions on montre que les potentiels d'interaction V entre neutrons et protons s'écrivent (34) :

$$\text{(III-2)} \begin{cases} \text{champ scalaire} & V_S = -\frac{m}{4\pi} f^2 e^{-mr}/r \\ \text{» pseudoscalaire} & V_{PS} = +\frac{m}{4\pi} f^2 (\vec{\sigma}_N \,\mathrm{grad})(\vec{\sigma}_P \,\mathrm{grad})\, e^{-mr}/r \\ \text{» vectoriel} & V_V = +\frac{m}{4\pi} \{ f^2 + g^2 [\vec{\sigma}_N . \vec{\sigma}_P \\ & \quad - (\vec{\sigma}_N \,\mathrm{grad})(\vec{\sigma}_P \,\mathrm{grad})] \} e^{-mr}/r \\ \text{» pseudovectoriel} & V_{PV} = -\frac{m}{4\pi} \{ f^2 (\vec{\sigma}_N \,\mathrm{grad})(\vec{\sigma}_P \,\mathrm{grad}) \\ & \quad + g^2 [\vec{\sigma}_N \vec{\sigma}_P - (\vec{\sigma}_N \,\mathrm{grad})(\vec{\sigma}_P \,\mathrm{grad})] \} e^{-mr}/r \end{cases}$$

où m est la masse du méson correspondant au champ considéré couplé aux nucléons par les coefficients f ou g, $\vec{\sigma}_N$ et $\vec{\sigma}_P$ sont respectivement les matrices de spin du neutron et du proton séparés par une distance r. Dans ce calcul, on a négligé certains termes de type $\delta(r)$, notamment les interactions statiques de contact dues à H_2 [1].

A l'aide des potentiels ci-dessus et sans se soucier des pôles en $1/r^3$

[1] Möller et Rosenfeld (35) ramènent toujours ces derniers potentiels singuliers à des interactions de contact non statiques par adjonction d'invariants appropriés dans le lagrangien. Il y a cependant d'autres couplages directs provenant de $(\Delta - m^2) e^{-mr}/r = \delta(x)$.

de $(\vec{\sigma}_N \text{ grad})$ $(\vec{\sigma}_P \text{ grad})$ excluant tout état stationnaire, on cherche à rendre compte des positions relatives des niveaux ^3S et ^1S du deutéron et des signes des énergies qui leur correspondent. Seule une théorie vectorielle symétrique donne un résultat acceptable. En fait ce calcul en raison des termes *grad* revient à faire une coupure à une distance de l'ordre de m^{-1}. Bethe (36) examinant plus en détail les interactions dues aux différents types de champs vectoriels a mis en évidence que le rayon de coupure ne dépendait pratiquement pas de la façon dont le cut-off est effectué, mais en revanche est très sensible au mélange de mésons chargés et neutres que l'on envisage (ceci en se limitant à des corpuscules uniques de masse m). Avec la théorie symétrique de Kemmer le rayon de coupure est nettement supérieur à la portée m^{-1} des forces nucléaires. Seul un champ neutre conduit à une distance de cut-off acceptable et donne aussi un ordre de grandeur correct pour le moment quadrupolaire du deutéron.

L'emploi d'un seul champ donne donc des conclusions peu satisfaisantes. En ce qui concerne la méthode, l'introduction d'une coupure, légitime dans les théories phénoménologiques est ici très arbitraire, et ne correspond à rien de physique. Vis-à-vis des faits, il devient nécessaire ou bien de postuler d'autres champs chargés ne contribuant pas aux forces nucléaires pour expliquer l'existence de mésons positifs et négatifs ou encore d'admettre que les échanges virtuels se font par échange de paires de particules de signes différents (cf. § 16). Dans le but de tourner ces difficultés, Möller et Rosenfeld (35) proposèrent d'associer deux types de champs. Le potentiel d'interaction entre un neutron et un proton devient :

$$\text{(III-3)} \qquad V = [a + b(\vec{\sigma}_N\vec{\sigma}_P) + c(\vec{\sigma}_N \text{ grad})\,(\vec{\sigma}_P \text{ grad})]e^{-mr}/r$$

si l'on admet que les mésons associés aux champs ont tous la même masse m. Avec cette hypothèse on peut annuler le coefficient c uniquement à l'aide d'une combinaison de champs pseudoscalaire et vectoriel, et ajuster ensuite les coefficients restants de façon à rendre compte des énergies de liaison des niveaux ^3S et ^1S du deutéron. Le potentiel V étant du type « central » il n'existe pas de moment quadrupolaire à l'approximation statique. Möller et Rosenfeld pensaient que l'existence de ce dernier pouvait s'expliquer par des effets dynamiques jouant comme termes correctifs. En fait, il n'est pas nécessaire que les mésons pseudoscalaires et vectoriels aient la même masse ; avec des particules de masses différentes on peut encore supprimer les pôles en r^{-3} et introduire un couplage non central qui pour une masse du méson pseudoscalaire supérieure à celle du méson vectoriel donne un signe correct au moment quadrupolaire du deutéron. Mais on ne peut retrouver l'ordre de grandeur de ce moment.

Nous avons déjà signalé à propos des théories phénoménologiques (§ 10) que les corrections relativistes dans l'étude du deutéron posaient un problème délicat en général. Dans le cas de la théorie symétrique mixte de Möller et Rosenfeld, il a pu être établi (37) que les soi-disant petites composantes étaient en réalité du même ordre de grandeur que les grandes et qu'en outre les pôles en $1/r^3$ se réintroduisaient sans que le mélange particulier choisi permette de les éliminer. Un « cut-off » reste donc inévitable.

14. Les approximations faites dans les théories mésiques usuelles. — Cet échec de la théorie symétrique mixte pour éviter les coupures nous incite à revoir de plus près des approximations faites d'ordinaire dans les théories mésiques à spin zéro ou un.

Lorsque nous partons de champs couplés aux nucléons, nous obtenons des équations de mouvement exactes du point de vue relativiste et où figure un opérateur d'interaction V qui est le premier terme d'une série de puissances des paramètres de couplage. L'expression de V est en général donnée dans l'espace des moments et elle se simplifie lorsqu'on fait tendre la masse M des nucléons vers l'infini. Lorsque ce passage à la limite est achevé, il est logique de remplacer l'équation de Dirac exacte du deutéron par l'approximation de Schrödinger. Ceci n'est possible que si le potentiel V ne contient pas explicitement l'opérateur p ou p^2, car alors la décomposition en grandes ou petites composantes n'est jamais réalisable.

La question de savoir s'il est permis ou non de faire tendre M vers l'infini est dépourvue de tout sens physique. La raison d'un tel passage à la limite apparaît lorsqu'on calcule l'interaction entre deux nucléons par une méthode de perturbation. L'élément de matrice qu'on obtient dans ces conditions est de la forme :

$$\text{(III-4)} \qquad V(r) \sim \sum_k \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{m^2 + k^2 + (E_{\vec{p}} - E_{\vec{p}-\vec{k}})^2}$$

où $E_{\vec{p}} = \sqrt{M^2 + p^2}$ est l'énergie totale du nucléon de moment $\vec{p}$. Lorsque $M \to \infty$, la parenthèse du dénominateur est nulle et V prend la forme :

$$V(r) \sim \frac{e^{-mr}}{r}.$$

Cette approximation a encore une autre particularité. Elle dépend de l'ordre dans lequel on effectue la transition $M \to \infty$ et le classement des grandes et petites composantes. Nous aurions pu par exemple faire le classement par les fonctions d'onde (ρ) *puis* laisser

tendre M vers l'infini; on aurait obtenu un potentiel d'interaction nul [1].

D'une façon générale ces méthodes de calcul ont toutes l'inconvénient de partir d'une théorie relativiste du champ, de faire des approximations qui font perdre le caractère de covariance ou d'invariance par rapport au groupe de Lorentz sans permettre pour cela d'obtenir une approximation quasi statique maniable. Il semble donc plus avantageux de traiter une fois pour toutes les problèmes de façon relativiste.

15. Théories mésiques à spin 0 ou 1. Calcul relativiste. — Soit Ψ la fonction d'onde du deutéron. Elle peut toujours être regardée comme une superposition d'états propres $\overset{(1)}{\psi}_{m_1} \times \overset{(2)}{\psi}_{m_2}$ où $\overset{(i)}{\psi}_{m_k}$ représente la fonction d'onde du $i^{\text{ème}}$ nucléon, supposé libre dans l'état m_k :

$$\Psi = \sum_{m_1 m_2} \Psi_{m_1 m_2} \overset{(1)}{\psi}_{m_1} \overset{(2)}{\psi}_{m_2} \tag{III-5}$$

l'antisymétrie de Ψ imposant : $\Psi_{m_1 m_2} = -\Psi_{m_2 m_1}$.

Si les nucléons libres sont définis par leur moment, ψ_m est une onde plane $u_m e^{i\vec{p}\vec{x}}$.

Pour étudier les interactions entre nucléons, nous devons éliminer de l'hamiltonien total (III-1) le terme H_1 qui contient à la fois les variables dynamiques des mésons et des nucléons. Soit e^{iS} une transformation canonique quelconque. On a pour le nouvel hamiltonien H' exprimé à l'aide des anciennes variables et de l'hamiltonien initial H :

$$H' = H + i[SH] + \ldots + \frac{i^n}{n!}[SH]^{(n)} + \ldots$$

où :

$$[SH]^{(n)} = \underbrace{[S[S \ldots [SH]}_{n} \ldots]$$

Pour éliminer H_1, nous poserons $[SH_0] = iH_1$. Dans ces conditions il ne reste plus dans H' que des termes d'interaction entre nucléons. Le calcul a été effectué pour différents types de champs, en se bornant aux facteurs de f^2, g^2 ou fg. A titre d'exemple voici le potentiel d'interaction obtenu par van Hove (39) dans le cas de

[1] Si l'on n'avait pas fait $M \to \infty$, on aurait retrouvé un résultat dû à Araki (38) montrant qu'il n'y a pas de pôle en $1/r^3$ lorsqu'on traite convenablement l'approximation statique. Toutefois le calcul d'Araki revient à ne considérer que des états non relativistes même lorsqu'ils apparaissent dans une expression du type (III-4); ceci n'est rien d'autre qu'un cut off sur les grandes valeurs de k, ou ce qui revient au même sur les petites valeurs de r.

mésons neutres de masse m, pour une transition d'un état Φ à un état Ψ de deutéron :

$$W = W_1 + W_2$$

$$\text{(III-6)} \begin{cases} (\Psi|W_1|\Phi) = -f'^2 \sum \Psi^*_{n_1n_2} \overset{(1)}{u}{}^*_{n_1} \overset{(2)}{u}{}^*_{n_2} \dfrac{\overset{(1)(2)}{\rho_1\rho_2}}{\varepsilon_q^2 - (E_{m_1} - E_{n_1})^2} \overset{(1)}{u}_{m_1} \overset{(2)}{u}_{m_2} \Phi_{m_1m_2} \\ (\Psi|W_2|\Phi) = \dfrac{if'g}{m} \sum \Psi^*_{n_1n_2} \overset{(1)}{u}{}^*_{n_1} \overset{(2)}{u}{}^*_{n_2} \dfrac{E_{m_1} - E_{n_1}}{\varepsilon_q^2 - (E_{m_1} - E_{n_1})^2} (\overset{(1)(2)}{\rho_1\rho_2} + \overset{(1)(2)}{\rho_2\rho_1}) \overset{(1)}{u}_{m_1} \overset{(2)}{u}_{m_2} \Phi_{m_1m_2} \end{cases}$$

Cette expression de W est donnée dans le système du centre de gravité du deutéron ; $E_m = \sqrt{p_m^2 + M^2}$ est l'énergie totale du nucléon de moment p_m, $\varepsilon_q = \sqrt{q^2 + m^2}$, l'énergie totale du méson virtuel émis et $\vec{q} = \vec{p}_{m_1} - \vec{p}_{n_1}$. Enfin $f' = f + 2\dfrac{M}{m} g$.

Plusieurs remarques doivent être faites à propos de (III-6). En premier lieu la transformation canonique effectuée n'est pas tout à fait équivalente à une méthode de perturbation et ne permet aucune conclusion. Nous retrouverons l'approximation ordinaire en supposant que l'énergie du système diffère au plus d'un terme en f ou g de l'énergie des nucléons libres. On voit alors sans peine que le terme W_2 devient au moins du troisième ordre en f ou g et doit être négligé. Dans le terme W_1 restant les constantes de couplage f et g ne figurent plus que par la combinaison f' ; c'est là un point mis en évidence par Dyson (40), Le Couteur et Rosenfeld (41) qui tient à ce qu'il est possible dans certains cas de ramener un couplage pseudovectoriel à un couplage pseudoscalaire. En même temps le terme de couplage direct H_2 de (III-1) a disparu.

Pour un champ de mésons vectoriels, l'énergie d'interaction W^v s'écrit, en négligeant comme nous venons de le faire certains facteurs d'ordre supérieur :

$$W^v = W_1^v + W_2^v + W_3^v$$

$$\text{(III-7)} \begin{cases} (\Psi|W_1^v|\Phi) = -\sum \Psi^*_{n_1n_2} \overset{(1)}{u}{}^*_{n_1} \overset{(2)}{u}{}^*_{n_2} \dfrac{f'^2[\overset{(1)}{\vec{\alpha}}\overset{(2)}{\vec{\alpha}} - 1 - \overset{(1)(2)}{\rho_3\rho_3}] + (f^2 - g^2)\overset{(1)(2)}{\rho_3\rho_3}}{\varepsilon_q^2 - (E_{m_1} - E_{n_1})^2} \overset{(1)}{u}_{m_1} \overset{(2)}{u}_{m_2} \Phi_{m_1m_2} \\ (\Psi|W_2^v|\Phi) = -\dfrac{2gg'}{m} \sum \Psi^*_{n_1n_2} \overset{(1)}{u}{}^*_{n_1} \overset{(2)}{u}{}^*_{n_2} \dfrac{(E_{m_1} + E_{n_1})(\overset{(1)}{\rho_3} + \overset{(2)}{\rho_3})}{\varepsilon_q^2 - (E_{m_1} - E_{n_1})^2} \overset{(1)}{u}_{m_1} \overset{(2)}{u}_{m_2} \Phi_{m_1m_2} \\ (\Psi|W_3^v|\Phi) = -\left(\dfrac{g}{m}\right)^2 \sum \Psi^*_{n_1n_2} \overset{(1)}{u}{}^*_{n_1} \overset{(2)}{u}{}^*_{n_2} \left[1 - \dfrac{8E_{m_1}E_{n_1}}{\varepsilon_q^2 - (E_{m_1} - E_{n_1})^2}\right] \overset{(1)(2)}{\rho_3\rho_3} \overset{(1)}{u}_{m_1} \overset{(2)}{u}_{m_2} \Phi_{m_1m_2} \end{cases}$$

$$f' = f - 2\frac{M}{m} g.$$

On notera que dans (III-7) les constantes de couplage f et g ne se réduisent pas à une seule comme dans le cas du champ pseudoscalaire. Il reste dans W_3 un terme de couplage direct en 1 sous le signe $\sum$; on peut l'éliminer en ajoutant sa contre-partie au lagrangien qui a servi à définir (III-1).

L'examen de la forme des potentiels W_1, W_1^v, W_2^v, W_3^v permet de tirer des conclusions intéressantes. Tout d'abord, dans ce calcul poussé jusqu'au deuxième ordre tous les termes de couplage direct en $\delta(r)$ ont disparu ; c'est là un fait capital car dans tous les calculs non relativistes à partir des théories mésiques on était obligé de les supprimer arbitrairement. En second lieu il est facile de voir que les différents opérateurs W ne correspondent à aucune forme analytique simple dans l'espace ordinaire ou ce qui revient au même il n'y a pas de potentiel d'interaction simple $\varphi(r)$ fonction de la distance r entre ces deux nucléons. Van Hove a cherché des approximations qui permettent d'avoir une idée du comportement de $\varphi(r)$ dans un cas non relativiste et pour de petites distances d'approche. Pour obtenir l'approximation statique, cet auteur pose (39) :

$$E_{m_1} \sim E_{n_1} \sim M \qquad \rho_1 \sim 0,\ \rho_2 \sim 0 \qquad \vec{\alpha} \sim 0,\ \beta \sim 1.$$

Comme nous l'avons montré ailleurs (42), on peut faire de sérieuses réserves à ce raisonnement, qui n'est valide que lorsque les nucléons ont des vitesses faibles. Or dans les expressions de W apparaissent des composantes de grands moments qu'*a priori* on ne peut négliger. De plus, même pour des nucléons au repos on ne peut poser $\rho_2 \sim 0$; cet opérateur s'introduit sous la forme $\left(f + 2\frac{M}{m}g\right)^2 \overset{(1)}{\rho_2}\overset{(2)}{\rho_2}$ pour des particules de vitesse petite le produit $g^2\left(\frac{M}{m}\right)^2 \overset{(1)}{\rho_2}\overset{(2)}{\rho_2}$ correspond à $(\overset{(1)}{\vec{\sigma}}\vec{q})(\overset{(2)}{\vec{\sigma}}\vec{q})$ où q est le moment du méson virtuel émis (38).

Le comportement approché de l'interaction entre neutron-proton avec de petites distances d'approche a été estimé dans quelques cas : van Hove trouve par exemple une singularité en $1/r^3$, Leite-Lopes en $1/r^4$ (43). Comme aucune des publications ci-dessus ne donnent de détails sur la méthode suivie, les résultats sont difficilement comparables. Nous préférons rappeler ici les remarques du § 16 où il a été montré que la forme du potentiel entre nucléons n'a de sens dans l'espace ordinaire que pour des distances interparticulaires grandes. Pour des particules très rapprochées, la forme de l'interaction dépend fortement des approximations faites.

16. Champs mésiques à paires de particules ; spin du méson. — On se souvient que Bethe (36) à propos des potentiels créés par un champ

mésique vectoriel arrivait à la conclusion que seule une théorie neutre est satisfaisante. Or il semblait difficile à cette époque (1940) de concilier ce point de vue avec l'existence expérimentale dans le rayonnement cosmique de particules lourdes chargées ; postuler un méson neutre apparaissant de plus comme une hypothèse non indispensable et à éviter. Pour toutes ces raisons, Marshak (44) supposa que les interactions entre nucléons étaient dues à des émissions et absorptions de paires de particules à spin 1/2 et de charge opposée. Si ψ symbolise les fonctions d'onde des nucléons, φ celle des mésons à spin 1/2, on sait (45) que l'hamiltonien de couplage le plus général que l'on peut former est :

$$\text{(III-8)} \quad \left\{ \begin{aligned} H = c_1\bar{\psi}\psi\bar{\varphi}\varphi + c_2\bar{\psi}\gamma_5\psi\cdot\bar{\varphi}\gamma_5\varphi + c_3\bar{\psi}\gamma_\mu\psi\cdot\bar{\varphi}\gamma_\mu\varphi \\ + c_4\bar{\psi}\gamma_5\gamma_\mu\psi\cdot\bar{\varphi}\gamma_5\gamma_\mu\varphi + c_5\bar{\psi}\gamma_{\mu\nu}\psi\cdot\bar{\varphi}\gamma_{\mu\nu}\varphi \end{aligned} \right.$$

où à partir des matrices γ_μ de Neumann γ_5 et $\gamma_{\mu\nu}$ sont définis par les relations :

$$\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 \qquad \gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu).$$

En admettant que les vitesses des nucléons restent petites cet hamiltonien prend une forme plus simple ; et à l'aide de la théorie usuelle des perturbations on peut calculer l'opérateur d'interaction entre deux nucléons. Si l'on suppose que ces particules ont des masses infinies, on est à même de montrer :

1° que le potentiel d'interaction présente des singularités inadmissibles comme dans le cas des champs mésiques usuels ;

2° que si l'on se borne à un seul des cinq opérateurs figurant dans (III-8) il n'y a que l'interaction tensorielle (terme c_5) qui rende compte quantitativement des faits observés à partir du deutéron.

Dans l'ensemble la théorie de Marshak présente les mêmes difficultés que les théories mésiques usuelles à spin zéro ou un. Elle permet de ne jamais parler de mésons neutres mais ceci n'est plus un avantage à la lumière des travaux expérimentaux récents qui conduisent à penser qu'une telle particule existe (§ 4). Enfin il est vraisemblable que dans le domaine des divergences on doit rencontrer des difficultés supplémentaires.

Afin d'être complets, disons que l'on peut bâtir des théories du champ nucléaire par paires de particules à spin entier (46), mais là aussi, il ne s'agit que d'un artifice pour ne pas parler de mésons neutres.

Ce rappel des différentes théories du champ nucléaire pose la question du spin des mésons. Un premier choix est possible entre particules à spin entier ou demi-entier, grâce aux données expérimentales (§ 4) et sans faire appel à une théorie mésique définie. On sait

ar exemple que les particules π^- et μ^- peuvent être capturées par es noyaux lourds, les premières donnant des étoiles à plusieurs branhes, les secondes rien de visible. Puisque les nucléons ont un spin 1/2, oute capture de fermion est suivie de l'émission d'une particule à pin demi-entier emportant la majeure partie de l'énergie cinétique isponible, si le noyau résiduel a un recul négligeable. Sur cette ase on peut admettre que le méson μ^- a un spin 1/2, sans quoi sa apture serait accompagnée de la création d'une étoile, et les nésons π^- un spin 0 ou 1. Le méson π^+ de son côté se désintègre en n méson μ^+ et un « neutretto » μ^0 et il n'y a pas de contradiction à dmettre alors que les mésons π et μ chargés ont respectivement un pin entier (0 ou 1) ou demi-entier (1/2). Pour ce qui est du méson eutre π^0, les expériences montrent qu'il se désintègre en deux phoons et qu'il a un spin entier. On peut même dire plus : sur la base le la théorie des groupes et sans faire appel à aucune théorie mésique articulière la réaction $\pi^0 \rightarrow \gamma + \gamma'$ n'est possible que pour un méson le spin zéro (47).

Il est difficile d'aller plus loin et d'assigner un caractère bien léfini au spin du méson π, sans faire appel aux théories mésiques. Si l'on admet qu'il est possible de déduire la forme analytique du otentiel entre nucléons des expressions (III-6, 7), on peut rejeter les héories vectorielles comme ne donnant aucun état stationnaire. Mais, ainsi que nous l'avons dit, ce raisonnement est loin d'être convaincant au vu des hypothèses qu'il implique. De même, à partir les réactions :

$\gamma + P \rightarrow P + \pi^0$ on peut conclure que π^0 n'est pas un méson scalaire
$\pi^- + P \rightarrow N + \gamma$ on peut conclure que π^- n'est pas un méson scalaire
$\gamma + P \rightarrow N + \pi^+$ on peut conclure que π^+ n'est pas un méson scalaire ou vectoriel.

Il reste donc, dans le cas de théories à couplage faible, comme nous les avons exposées ici, que les mésons π^0 neutres pourraient être pseudoscalaires et les mésons chargés pseudoscalaires ou pseudovectoriels. Les nucléons, mésons π et μ, leptons seraient alors liés entre eux de la façon suivante (48) :

nucléons ········· $g_{N\pi}$ ········· π

g_F $\qquad\qquad\qquad$ $g_{\pi\mu}$

leptons ········· g_{μ_0} ········· μ

Les coefficients g indiquent les constantes de couplage dont la plus importante est de loin $g_{N\pi}$. Ce schéma de type d'interaction devrait être complété en introduisant les mésons τ de masse de l'ordre de 1 000, mais l'absence d'information détaillée ne nous permet de préciser ni les modes de couplage ni la valeur des constantes g_{τ}... Toutefois on peut remarquer que si les particules τ sont faiblement liées aux nucléons (et ceci semble vrai), le problème des forces nucléaires est peu modifié, puisque la constante $g_{N\pi}$ continue à jouer un rôle prépondérant.

Dans tout ce qui suit, nous admettrons que les mésons π sont à spin zéro ou un, chargés ou neutres, et sont seuls responsables des forces nucléaires.

17. Conclusion. — Dans l'étude des théories mésiques des forces nucléaires on voit donc que pendant très longtemps on a mis l'accent sur les approximations non relativistes. Celles-ci permettent de retrouver les concepts familiers de la loi de force et de parler de potentiels s'exprimant par des formes analytiques simples. Toutefois cette hypothèse quasi statique exige des approximations sévères : supposer des nucléons de masse infinie ou faire une coupure, négliger sans raison valable des potentiels singuliers du type $\delta(r)$ qui ne permettent aucun état lié. Les conclusions tirées dans ces conditions ne peuvent avoir qu'une portée très limitée.

Il nous a paru intéressant de reprendre le problème d'une façon exacte du point de vue des vitesses en faisant usage des formes explicitement covariantes de la théorie des champs formulées ces dernières années. Le peu que nous avons dit au § 15 sur les méthodes relativistes suffit à montrer que nous devons abandonner dès le départ le concept de potentiel qui n'a pas un sens bien défini. Nous avons donc cherché d'autres procédés pour analyser les propriétés respectives des quatre types de champs mésiques habituels et de leurs mélanges. La méthode la plus naturelle (50) semble être alors l'étude des chocs à grande énergie, par des procédés dérivés de la matrice S de Heisenberg.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE COVARIANTE DES DIFFUSIONS NUCLÉON-NUCLÉON

CHAPITRE IV

CALCUL COVARIANT DE LA MATRICE DE DIFFUSION

18. Introduction. — Les divers formalismes explicitement covariants des champs quantiques se ramènent à deux groupes distincts dont l'un peut être regardé comme une généralisation de la méthode hamiltonienne usuelle, tandis que l'autre est plus ou moins apparenté à des théories du genre de la matrice S.

Dans les formalismes à caractère hamiltonien on doit en premier lieu ranger un important mémoire dû à Weiss (52) qui étudie les systèmes dépendant de plusieurs paramètres (et non plus seulement du temps classique). Sous des formes légèrement différentes, les théories de Tomonaga (53), Schwinger (54) sont du même type. Dans tous les cas à partir d'un lagrangien, on suit les mêmes lignes que dans la théorie ordinaire des champs : définition d'un hamiltonien et de règles de commutation, etc. : de plus, on repère les états des systèmes non par rapport à des hyperplans $t = C^{te}$, mais relativement à des hypersurfaces σ du genre espace, dont les premiers sont un cas particulier.

La considération des collisions, comme Heisenberg (55) puis Möller (56) l'ont montré à propos de la matrice S, se prête facilement à la construction de théories manifestement covariantes. Le formalisme le plus connu de cette catégorie est celui de Feynman (57) qui se base directement sur les équations du mouvement pour étudier l'évolution de systèmes. Il faut aussi signaler, à ce propos, une théorie due à Stückelberg (58) où l'on trouve des idées du même genre.

Dans l'état actuel des mémoires publiés, les théories du premier groupe semblent préférables comme nous le montrerons au § 22, car elles ne font pas de distinction entre les états liés ou de diffusion des systèmes. Toutefois, Feynman (57, 59) a établi un ensemble de règles intuitives, très commodes, si bien qu'il est désirable de traiter le problème qui nous intéresse ici par cette seconde voie. Nous avons en définitive adopté une solution mixte, consistant à retrouver les règles de Feynman à partir d'une théorie hamiltonienne (ici celle de Schwinger (54)). Ceci a déjà été fait dans le cas de l'électromagné-

tisme par Dyson (60), puis par Matthews (61) pour les champs mésiques et constitue une preuve de l'équivalence des deux groupes de formalismes, *en ce qui concerne les processus de diffusion*. Nous reprendrons ici cette démonstration de façon tout à fait générale pour des champs neutres ou chargés. Cette méthode a l'avantage de marquer les analogies et les différences entre les états liés et de diffusion des systèmes quantiques.

Ce chapitre débute par l'exposé d'une méthode générale pour définir la représentation d'interaction, à partir de la représentation de Heisenberg. On insistera au passage sur les analogies avec la théorie usuelle de la deuxième quantification (62) et on démontrera certaines propriétés générales de la matrice S. Dans le calcul explicite de ce dernier opérateur, nous préférons raisonner sur des cas concrets bien que les propriétés utilisées ne fassent appel qu'aux règles de la deuxième quantification. Un tel procédé allège considérablement l'écriture et permet de mettre en évidence certaines difficultés liées au caractère propre des champs.

19. Unités et notations. — On adoptera le système d'unités dit « naturel », c'est-à-dire où l'on pose $\hbar = 1$, $c = 1$. Toutes les grandeurs mécaniques ont alors les dimensions d'une puissance d'une longueur (63), ce qui est particulièrement commode pour le calcul de sections efficaces.

Les coordonnées d'un point dans l'espace-temps seront ses positions géométrique $\vec{x}$ et temporelle x_0, définies à l'aide d'un référentiel cartésien quelconque. L'ensemble de ces quatre grandeurs forme un quadrivecteur x_μ avec $x_4 = ix_0$. Nous emploierons aussi le système où $x_4 = x_0$.

Par définition le produit scalaire de deux vecteurs A_μ, B_ν sera :

$$(A,B) = A_\mu B_\mu = \vec{A}\vec{B} - A_0 B_0$$

avec les conventions usuelles sur les indices muets. En particulier la forme fondamentale de l'espace de Lorentz employé sera $ds^2 = (dx, dx) = (\vec{dx})^2 - (dx_0)^2$. Enfin nous poserons $\partial_\mu = \partial/\partial x_\mu$.

Pour décrire les particules à spin 1/2, nous utiliserons les matrices de Neumann dont les règles d'anticommutation sont :

(IV-1) $$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu}$$

la matrice $\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ vérifiant aussi (IV-1) avec les matrices γ_μ.

L'équation de Dirac d'une particule libre de masse M est :

(IV-2) $$(\gamma_\mu \partial_\mu + M)\psi = 0.$$

Au spineur ψ, correspond un adjoint $\overline{\psi} = \psi^{\times}\gamma_4$ où $\psi^{\times}$ est le conjugué hermitique de ψ. On a :

$$\text{(IV-3)} \qquad (\overleftarrow{\gamma_\mu \partial_\mu} - M)\overline{\psi} = 0.$$

Dans le cas d'une onde plane $\psi(x) = u(p)e^{i(px)}$, (IV-2, 3) deviennent :

$$\text{(IV-4)} \qquad (\gamma_\mu p_\mu - iM)u = \overline{u}(\gamma_\mu p_\mu - iM) = 0$$

avec u normalisé pour des particules à énergie positive de telle sorte que :

$$\text{(IV-5)} \qquad (\overline{u}u) = 1.$$

Nous poserons souvent avec Feynman (59) $\underline{\underline{p}} = \gamma_\mu p_\mu$ d'où l'on déduit, grâce à (IV-1) :

$$\gamma_\mu \underline{\underline{p}} + \underline{\underline{p}}\gamma_\mu = 2p_\mu \qquad \underline{\underline{p}}\,\underline{\underline{p'}} + \underline{\underline{p'}}\,\underline{\underline{p}} = 2(pp').$$

Enfin nous adopterons les notations $[A_1B]_\pm = AB \pm BA$ et lorsqu'il n'y aura pas d'ambiguïté nous écrirons souvent : $[AB] = AB - BA$.

20. Définition et propriétés de la matrice de diffusion. — Etant donné les domaines spatio-temporels très petits dans lesquels ont lieu les interactions nucléaires, il importe seulement pour l'observateur humain de connaître les probabilités de transition d'un état initial à un état final rejetés à l'infini, le premier dans le passé, le second dans l'avenir. Physiquement parlant, cela revient à dire qu'on n'a pas besoin de l'histoire détaillée des systèmes en chaque point de l'espace, puisque celle-ci échappe au contrôle expérimental. Il suffit donc de déterminer l'opérateur de diffusion S qui appliqué à un vecteur d'état initial $\Psi[-\infty]$ permet d'obtenir le vecteur d'état final $\Psi[+\infty]$:

$$\text{(IV-6)} \qquad \Psi[+\infty] = S\Psi[-\infty].$$

La condition (IV-6), pour des vecteurs d'état définis par une équation de Schrödinger suffit pour établir que l'opérateur S est unitaire, invariant vis-à-vis du groupe de Lorentz et permet d'obtenir les probabilités de transition dans les processus de diffusion. Toutefois, un tel formalisme, comme Möller (56) l'a montré, ne permet pas de déterminer, sans introduire d'autres conditions, les états liés des systèmes ; c'est là une difficulté importante qui a conduit à rejeter la théorie de la matrice S, sous la forme très générale qui vient d'être rappelée.

La situation est différente dans les théories des champs de type hamiltonien où l'on calcule un opérateur identique à S. Les difficultés précédentes n'existent pas, puisque la matrice S est dérivée d'un hamiltonien qui sert à définir les états liés. Nous trouvons là une

raison de plus pour déduire les règles intuitives de Feynman de la théorie de la seconde quantification, puisque de cette façon les conclusions déduites de processus de collision seront valables pour des états liés.

21. Forme covariante de la théorie des champs ; représentation de Heisenberg. — Les états et variables dynamiques d'un système seront définis par rapport à des hypersurfaces σ du genre espace. Suivant Weiss (52), on postulera une densité de Lagrange L [1], fonction de variables dynamiques Q^a et de leurs dérivées premières et on généralisera le formalisme hamiltonien usuel de la façon suivante :

Partant du tenseur fondamental du système :

$$\text{(IV-7)} \qquad T_{\mu\nu} = \frac{\partial L}{\partial(\partial_\mu Q^a)} \partial_\nu Q^a - L\delta_{\mu\nu}$$

on éliminera les composantes normales des $\partial_\mu Q^a$ par rapport aux hypersurfaces σ, grâce aux moments conjugués P^a des Q^a. Si n_μ est la normale unité positive à σ au point considéré ($n_\mu^2 = -1$), on a, par définition :

$$\text{(IV-8)} \qquad P^a = -\frac{\partial L}{\partial(\partial_\mu Q^a)} n_\mu .$$

L'hamiltonien du système peut s'écrire :

$$\text{(IV-9)} \qquad H = T_{\mu\nu} n_\mu n_\nu = -P^a . \partial_\mu Q^a . n_\mu - L .$$

On vérifie sans peine que (IV-8, 9) redonnent les grandeurs bien connues de la mécanique classique dans le cas d'un hyperplan $x_0 = C^{te}$.

La quantification se fait dans une représentation dite de Heisenberg, où le vecteur d'état Ψ du système est indépendant de la surface particulière σ choisie. On postulera *sur une hypersurface* σ, les relations suivantes :

$$\text{(IV-10)} \qquad [Q^a(x), P^b(y)]_\pm = 0 \qquad x \neq y$$

$$\text{(IV-11)} \qquad \int_\sigma [Q^a(x), P^b(y)]_\pm d\sigma_y = i\delta^{ab}$$

l'élément d'aire $d\sigma_y$ sous l'intégrale est relatif à une portion infinitésimale de σ au voisinage du point courant y. Le signe + conduit à la statistique de Fermi-Dirac, le signe — à celle de Bose-Einstein.

L'évolution des variables dynamiques Q et P avec les déplacements

[1] Que par un abus de langage nous appellerons souvent « lagrangien » de même que H en (IV-9) densité d'hamiltonien sera dit « l'hamiltonien » du système.

et déformations de σ résulte des crochets de Poisson (classiques ou quantiques) :

(IV-12) $$i\frac{\delta Q^a}{\delta\sigma} = [Q^a, H]$$

où $\delta/\delta\sigma$ est la dérivée fonctionnelle de la variable dynamique Q^a. (IV-12) peut encore s'écrire, à l'aide de la dérivée normale $\partial/\partial n$:

(IV-13) $$i\frac{\partial Q^a}{\partial n_x} = \int_\sigma [Q^a(x), H(y)]d\sigma_y.$$

Revenant au cas particulier de l'hyperplan $x_0 = C^{te}$ on voit que (IV-10, 11) redonnent les règles de commutation usuelles.

De plus (IV-13) conduit à la formule bien connue :

$$i\frac{dQ^a}{dx_0} = \left[Q^a, \int H(\vec{y})d^3v(y)\right].$$

22. La représentation d'interaction. — Soit $T[\sigma]$ une transformation canonique, fonctionnelle de σ, permettant de définir à partir du vecteur d'état Ψ de Heisenberg, un autre vecteur $\Phi[\sigma]$ tel que :

(IV-14) $$\Phi[\sigma] = T[\sigma]\Psi.$$

Les Q^a et P^a deviennent $q^a = TQ^aT^{-1}$, $p^a = TP^aT^{-1}$ tandis qu'à la place de (IV-12) nous écrirons :

(IV-15) $$i\frac{\delta q^a}{\delta\sigma} + \left[q^a, i\frac{\delta T}{\delta\sigma}T^{-1} - H\right] = 0$$

H étant exprimé à l'aide des q^a et p^a.

On obtiendra la représentation dite de Schrödinger en posant :

$$i\frac{\delta T_S}{\delta\sigma}T_S^{-1} = H \quad \text{ou} \quad i\frac{\delta T_S}{\delta\sigma} = HT_S.$$

Les variables q_S^a, p_S^a correspondantes ne dépendent plus de σ [1], tandis que le vecteur d'état $\Phi_S[\sigma]$ vérifie une équation formellement identique à celle de la mécanique ondulatoire :

$$i\frac{\delta\Phi_S[\sigma]}{\delta\sigma} = H(q_S, p_S)\Phi_S[\sigma].$$

Dans les problèmes faisant intervenir n champs, caractérisés pour le $j^{\text{ème}}$ par les variables dynamiques Q_j^a, P_j^a, la fonction d'Hamilton

(1) Ceci en toute rigueur n'est pas vrai pour des surfaces σ quelconques, mais pour des familles dépendant d'un paramètre.

se scinde, en général, en deux parties, l'une H_0 ne renfermant que des termes chacun relatifs à un champ :

$$H_0 = \sum_j H_j(Q_j^a, P_j^a)$$

l'autre H_{int} contenant des termes se rapportant à au moins deux champs.

L'évolution d'un système peut alors être décrite dans une représentation mixte, dite d'*interaction*, définie par une transformation canonique T du type (IV-14) telle que :

$$\text{(IV-16)} \qquad i\frac{\delta T}{\delta\sigma}T^{-1} = H_{int} \qquad \text{ou} \qquad i\frac{\delta T}{\delta\sigma} = H_{int}T.$$

Portant cette définition dans (IV-15) et compte tenu de ce que les observables de champs différents commutent sur une hypersurface σ, on pourra écrire :

$$\text{(IV-17)} \qquad i\frac{\delta q_j^a}{\delta\sigma} = [q_j^a, H_j].$$

Ainsi, dans la représentation d'interaction les variables dynamiques évoluent comme si les champs étaient libres, tandis que le changement du vecteur d'état, grâce à (IV-16) est dû uniquement à l'hamiltonien d'interaction :

$$\text{(IV-18)} \qquad i\frac{\delta\Phi[\sigma]}{\delta\sigma} = H_{int}\Phi[\sigma].$$

Cette situation permet un calcul aisé des règles de commutation en des points quelconques de l'espace-temps, connaissant celles-ci sur une surface σ.

L'égalité (IV-18) est connue, sous le nom *d'équation de Tomonaga-Schwinger*. En fait, il faut noter que la représentation d'interaction a été en premier lieu définie et utilisée par Dirac [1] et que Stückelberg (58) l'avait retrouvée en partant de bases différentes.

L'équation (IV-18) jointe à la condition initiale :

$$\text{(IV-19)} \qquad \lim_{\sigma\to\sigma_0}\Phi[\sigma] = \Phi_0$$

est équivalente à l'équation intégrale :

$$\text{(IV-20)} \qquad \Phi[\sigma] = \Phi_0 - i\int_{\sigma_0}^{\sigma} H_{int}(x)\Phi[\sigma(x)]dx \qquad dx = dx_0dx_1dx_2dx_3$$

On utilise aussi pour caractériser le changement d'état d'un système un *opérateur d'évolution* $U[\sigma,\sigma_0]$ définissant le vecteur $\Phi[\sigma]$ à partir d'un vecteur initial $\Phi[\sigma_0]$:

$$\text{(IV-21)} \qquad \Phi[\sigma] = U[\sigma,\sigma_0]\Phi[\sigma_0].$$

(1) P. A. M. Dirac. *Quantum Mechanics* (3rd ed.), 173.

Portant (IV-21) dans (IV-18, 19, 20), on vérifie que U satisfait aux relations :

$$\text{(IV-22)} \qquad \begin{cases} i\dfrac{\delta U[\sigma,\sigma_0]}{\delta\sigma} = H_{int}U[\sigma,\sigma_0] \\ \lim\limits_{\sigma\to\sigma_0} U[\sigma,\sigma_0] = 1 \end{cases}$$

où :

$$\text{(IV-23)} \qquad U[\sigma,\sigma_0] = 1 - i\int_{\sigma_0}^{\sigma} H_{int}(x')U[\sigma',\sigma_0]dx'.$$

La matrice S n'est qu'un cas particulier de l'opérateur U :

$$\text{(IV-24)} \qquad S = U[+\infty, -\infty].$$

On doit observer que $U[\sigma,\sigma_0]$ et $T[\sigma]$ obéissent à la même équation différentielle fonctionnelle, seules les conditions initiales sont différentes. Utilisant le fait que si $T[\sigma]$ est solution de (IV-16), $T[\sigma] \times C^{te}$ l'est aussi, on déduit sans peine que U est de la forme :

$$\text{(IV-25)} \qquad U[\sigma,\sigma_0] = T[\sigma].T^{-1}[\sigma_0].$$

23. Expressions approchées de la matrice S. — On ne sait pas résoudre exactement les équations (IV-22 ou 23). Lorsqu'on a affaire à un hamiltonien d'interaction dépendant linéairement d'un paramètre de couplage f entre deux types de champs on utilise la méthode d'approximation de Born, représentant $U[\sigma,\sigma_0]$ comme un développement en série suivant les puissances croissantes de f. Nous calculerons cette solution à partir de l'équation intégrale fonctionnelle (IV-23) mise sous la forme :

$$\text{(IV-26)} \qquad U[\sigma,\sigma_0] = 1 - i\int_{\sigma_0}^{\sigma} \theta^+[\sigma,\sigma_0]H_{int}(x')U[\sigma',\sigma_0]dx'$$

où $\theta^+[\sigma,\sigma_0]$ est une fonctionnelle définie de la façon suivante : soient σ_0, σ_1, ... une famille d'hypersurfaces dépendant d'un paramètre positif λ, de telle sorte que par un point x il passe une surface σ et une seule. On a :

$$\text{(IV-27)} \qquad \theta^+[\sigma,\sigma_0] = \begin{cases} 1 & \lambda > \lambda_0 \\ 0 & \lambda < \lambda_0 \end{cases}$$

De même on définirait :

$$\text{(IV-28)} \qquad \theta^-[\sigma,\sigma_0] = \begin{cases} 0 & \lambda > \lambda_0 \\ 1 & \lambda < \lambda_0 \end{cases}$$

On a les relations :

$$\text{(IV-29)} \qquad \begin{cases} \theta^+[\sigma,\sigma_0] + \theta^-[\sigma,\sigma_0] = 1 \\ \theta^+[\sigma,\sigma_0] = \theta^-[\sigma_0,\sigma] \end{cases}$$

Les fonctionnelles $\theta^{\pm}[\sigma,\sigma_0]$ peuvent éventuellement être regardées comme des fonctions de deux points x_1, x_0 situés le premier sur σ, le second sur σ_0. Comme seul l'ordre de σ et σ_0 importe on pourra écrire :

(IV-29) $$\theta^{\pm}[\sigma,\sigma_0] = \theta^{\pm}(-n^0_\mu(x-x_0)_\mu)$$

où n^0_μ est la normale unité positive à la surface σ en x_0.

Posant :

$$U = U_0 + U_1 + \dots + U_n + \dots$$

où U_n est le terme en f^n dans le développement de Born, on trouve :

$$U_0 = 1$$
$$U_1 = -i\int_{\sigma_0}^{\sigma}\theta^{+}[\sigma,\sigma_0]H_{int}(x')dx' = -i\int_{\sigma_0}^{\sigma}H_{int}(x')dx'$$
$$U_2 = (-i)^2\int\int_{\sigma_0}^{\sigma}dx'dx''\theta^{+}[\sigma'',\sigma']\theta^{+}[\sigma',\sigma_0]H_{int}(x'')H_{int}(x')$$

. . . .

Grâce à la relation (IV-24) on aura de même pour la matrice S :

(IV-29) $$S = S_0 + S_1 + \dots + S_n + \dots$$

avec :

(IV-30) $$\begin{cases} S_n = (-i)^n\int_{-\infty}^{\infty}\dots\int_{-\infty}^{\infty}dx^1\dots dx^n\theta^{+}[\sigma_1,\sigma_2] \\ \qquad \theta^{+}[\sigma_2,\sigma_3]\dots\theta^{+}[\sigma,-\infty]\times H_{int}(1)H_{int}(2)\dots H_{int}(n)\end{cases}$$

où (i) est mis en abrégé pour les coordonnées du point x^i. Comme les variables d'intégration ne jouent aucun rôle particulier, il est permis de les permuter de toutes les façons possibles dans l'intégrande de (IV-30). Soit $P[H_{int}(1), \dots, H_{int}(n)]$ l'opérateur ainsi obtenu. S_n s'écrit alors :

(IV-31) $$S_n = \frac{(-i)^n}{n!}\int_{-\infty}^{\infty}\dots\int_{-\infty}^{\infty}P[H_{int}(1), \dots, H_{int}(n)]dx_1\dots dx_n.$$

En particulier on a, grâce à (IV-29) :

(IV-32) $$P[H_{int}(1), H_{int}(2)] = \theta^{+}[\sigma_1,\sigma_2]H_{int}(1)H_{int}(2) + \theta^{-}[\sigma_1,\sigma_2]H_{int}(2)H_{int}(1)$$

L'opérateur P précédent a été introduit par Dyson (60) pour prouver l'équivalence des formalismes de Tomonaga-Schwinger, d'une part, et de Feynman, d'autre part, sans préciser la forme analytique de P [1].

On sait depuis longtemps que la solution formelle (IV-29) n'est pas

[1] Voir aussi Houriet et Kind (64) qui utilisent une méthode très voisine de celle de Dyson.

satisfaisante, car pour un processus donné, disons d'ordre k, seul S_k est fini en général et les termes suivants divergent, à quelques exceptions près où les renormalisations de masse et de charge permettent de les rendre finis. Faute d'une méthode meilleure, nous utiliserons ici le développement (IV-29) en ne gardant que le premier terme fini de S. On établira au chapitre V dans quelle mesure ceci conduit à des résultats plausibles. Pour préparer cette discussion, notons tout d'abord que pour un processus donné, en général, ne demeurent que les termes d'ordre pair ou impair de S. Ainsi, dans la collision élastique de deux nucléons on aura seulement S_2, S_4, ... (voir (27)). Comme $|S|$ intervient seul dans le calcul des probabilités de transition on pourra écrire :

$$|S| \leqslant |S_2| + |S_4| + \dots$$

Si l'on admet que par un procédé convenable on a pu rendre finis tous les S_{2n} et que $f^{2n}.L$ soit leur borne supérieure si elle existe, on a :

$$|S| \leqslant \frac{f^2}{1-f^2} L$$

Avec l'hypothèse précédente $f^2 < 1$ est donc une condition suffisante pour la convergence de (IV-29). Cette remarque sera utilisée plus loin.

24. Forme générale de l'hamiltonien. — Appliquons les considérations des §§ 22 et 23 au cas particulier de fermions neutres à spin $1/2$ et de masse M (nucléons) couplés à des mésons neutres de spin 0 et de masse m. Les particules à spin $1/2$ sont décrites par un spineur ψ, tandis que les mésons sont caractérisés par une fonction d'onde φ. Les équations du mouvement peuvent être déduites d'un lagrangien L, $L = L_N + L_M + L_{MN}$ où L_N, L_M, L_{MN} sont respectivement les lagrangiens des nucléons seuls, des mésons seuls et d'interaction. On a :

(IV-33) $$L_N = -\frac{1}{2}\bar{\psi}(\gamma_\mu\partial_\mu + M)\psi - \frac{1}{2}\psi(\tilde{\gamma}_\mu\partial_\mu - M)\bar{\psi}.$$

(IV-34) $$L_M = -\frac{1}{2}[(\partial_\mu\varphi)^2 + m^2\varphi^2].$$

(IV-35) $$L_{MN} = -fs\varphi - \frac{g}{m} j_\mu\partial_\mu\varphi$$

où : $$s = \frac{1}{2}(\bar{\psi}\psi - \psi\bar{\psi}) \qquad j_\mu = \frac{i}{2}(\bar{\psi}\gamma_\mu\psi - \psi\tilde{\gamma}_\mu\bar{\psi}).$$

Les variables conjuguées des ψ_α et des φ sont :

(IV-36) $$\Pi_\alpha = -\frac{\partial L}{\partial(\partial_\mu\psi_\alpha)} n_\mu = (\bar{\psi}\gamma_\mu)_\alpha n_\mu \qquad \pi = -\frac{\partial L}{\partial(\partial_\mu\varphi)} n_\mu = \left(\partial_\mu\varphi + \frac{g}{m} j_\mu\right) n_\mu$$

On notera que Π_α, moment conjugué de ψ_α, ne contient pas de variables relatives aux mésons ; il ne sera pas utile en conséquence de l'introduire dans L. Au contraire grâce à (IV-36) on éliminera les composantes normales de $\partial_\mu\varphi$. Posant :

$$\partial_\mu\varphi = \varphi_{-\mu} + \varphi_{\perp\mu} \tag{IV-37}$$

où $\varphi_{-\mu}$ et $\varphi_{\perp\mu}$ sont respectivement les composantes tangentielle et normale de $\partial_\mu\varphi$, on a : $\varphi_{\perp\mu} = - n_\mu\left(\pi - \frac{g}{m} j_\nu n_\nu\right)$.

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_N + H_M + H_{NM} \tag{IV-38}$$

avec :

$$\left\{\begin{array}{l} H_N = - L_N \qquad H_M = \frac{1}{2}[\pi^2 + (\varphi_{-\mu})^2 + m^2\varphi^2] \\ H_{NM} = f.s.\varphi + \frac{g}{m} j_\mu(\varphi_{-\mu} - \pi n_\mu) + \frac{1}{2}\left(\frac{g}{m}\right)^2 (j_\mu n_\mu)^2 \end{array}\right. \tag{IV-39}$$

On quantifiera la théorie précédente en postulant sur une hypersurface σ les règles de commutation :

$$\left\{\begin{array}{ll} [\varphi(x), \pi(y)] = 0 & x \neq y \\ \int_\sigma [\varphi(x), \pi(y)] d\sigma_y = i \end{array}\right. \tag{IV-40}$$

$$\left\{\begin{array}{ll} [\psi_\alpha(x), \Pi_\beta(y)]_+ = 0 & x \neq y \\ \int_\sigma [\psi_\alpha(x), \Pi_\beta(y)]_+ d\sigma_y = i\delta_{\alpha\beta} & \text{et les relations conjuguées.} \end{array}\right. \tag{IV-41}$$

$$[\varphi(x), \psi_\alpha(y)] = [\varphi(x), \overline{\psi}_\alpha(y)] = 0. \tag{IV-42}$$

Enfin on passera à la représentation d'interaction par un opérateur $T[\sigma]$ défini par (IV-16) avec $H_{int} = H_{NM}$. Le vecteur d'état du système évoluera suivant l'équation :

$$i\frac{\delta\Phi[\sigma]}{\delta\sigma} = H_{NM}\Phi[\sigma]. \tag{IV-43}$$

H_{NM} ayant dans la représentation d'interaction la forme simple :

$$H_{NM} = f.s.\varphi + \frac{g}{m} j_\mu . \partial_\mu\varphi + \frac{1}{2}\left(\frac{g}{m}\right)^2 (j_\mu n_\mu)^2 \tag{IV-44}$$

qui se déduit de (IV-39) en posant $\pi = n_\mu . \partial_\mu\varphi$, puisque les champs évoluent comme s'ils étaient libres. Toujours dans la même représen-

tation, les règles de commutation (IV-40, 41) deviennent *pour deux points quelconques* de l'espace-temps :

$$\text{(IV-45)} \qquad [\varphi(x), \varphi(y)] = iD(x - y).$$

$$\text{(IV-46)} \qquad [\psi_\alpha(x), \overline{\psi}_\beta(y)]_+ = -iS_{\alpha\beta}(x - y)$$

où D et S sont des fonctions invariantes habituelles définies ici par (¹) :

$$\text{(IV-47)} \quad \begin{cases} D(x) = 0 & x_\mu^2 > 0 \\ D(x) = -D(-x) & \\ (\square - m^2)D(x) = 0 & \int_\sigma n_\mu \partial_\mu D(x) d\sigma = 1 \end{cases}$$

$$\text{(IV-48)} \qquad S = (\gamma_\mu \partial_\mu - M) D_M(x)$$

D_M se déduisant de D en substituant M à m dans (IV-47).

Tous les résultats qui précèdent, relatifs au champ scalaire, ont été établis par Matthews (65) généralisant la méthode donnée par Schwinger dans le cas de l'électromagnétisme.

Nous sommes en mesure maintenant d'étudier l'évolution d'un système de nucléons et de mésons scalaires, toutes ces particules étant neutres, grâce à l'équation (IV-43), complétée par les règles de commutation (IV-42, 45, 46). Toutefois le terme $(\gamma_\mu n_\mu)^2$ de H_{NM} soulève quelques difficultés, car il correspond à un couplage de contact. On a vu qu'à l'approximation statique, il n'y a plus d'états liés possibles avec de telles interactions. Nous allons provisoirement supposer que le terme est nul (c'est-à-dire $g = 0$), renvoyant au § 26 pour une discussion détaillée des couplages à caractère singulier.

25. Calcul explicite de la matrice S. — Nous commencerons par substituer H_{NM} à H_{int} dans la formule générale (IV-31). Comme dans l'exemple choisi il y a toujours deux nucléons dans les états initiaux et finaux, il faudra au moins quatre ψ ou $\overline{\psi}$ pour avoir un élément de matrice non nul. Le premier terme du développement (IV-29) sera donc S_2. Dans les termes d'ordre supérieur les ψ et $\overline{\psi}$ se grouperont en paires, correspondant à l'émission ou l'absorption de fermions dans le même état en des points différents. Ce sera la même situation pour les φ, qui doivent aussi former des couples puisque aucun méson réel n'intervient. On élimine ainsi les termes d'ordre impair dans le développement de S, qui devient :

$$\text{(IV-49)} \qquad S = S_2 + S_4 + \ldots + S_{2n} + \ldots$$

(¹) D(x) est noté $\Delta(x)$ chez Schwinger (54).

Dans les opérateurs P figurant dans les intégrales (IV-31), on ordonnera les différentes variables dynamiques de façon à mettre en avant celles qui correspondent à des émissions ou absorptions réelles et on groupera les autres observables en paires relatives à la même particule. Dans le cas de S_2 on aura par exemple :

$$S_2 = \frac{(-i)^2}{2} f^2 \int\int_{-\infty}^{\infty} dx dy \mathrm{P}[(\overline{\psi}\psi \cdot \varphi)_x, (\overline{\psi}\psi \cdot \varphi)_y]$$

(IV-50) $$S_2 = \frac{(-if)^2}{2} \int\int_{-\infty}^{\infty} dx dy \overline{\psi}_\alpha(x)\psi_\alpha(x)\overline{\psi}_\beta(y)\psi_\beta(y)\mathrm{P}[\varphi(x), \varphi(y)].$$

Les termes du crochet de (IV-50) correspondent à des effets relatifs au vide mésonique. On les calculera par une méthode analogue à celle de Schwinger (54) dans le cas de l'électromagnétisme. On trouve :

(IV-51) $$\langle \mathrm{P} \rangle_0 = \frac{1}{2} \mathrm{D}_F(x - y)$$

avec D^+ et D^- étant définis en (54) :

(IV-52) $$\mathrm{D}_F(x-y) = 2i[\theta^+(x-y)\mathrm{D}^+(x-y) - \theta^-(x-y)\mathrm{D}^-(x-y)].$$

La fonction D_F, utilisée pour la première fois par Stückelberg (58, 66), est invariante vis-à-vis des rotations et retournements du groupe de Lorentz. Elle a une transformée de Fourier particulièrement simple :

(IV-53) $$\mathrm{D}_F(x) = \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i(qx)} \delta_+(q^2 + m^2) dq \qquad dq = dq_0 dq_1 dq_2 dq_3$$

avec : $$\delta_+(a) = \frac{1}{2}\delta(a) + \frac{1}{2\pi i a}.$$

L'expression de S_2 devient avec (IV-51) :

(IV-54) $$S_2 = \frac{(-if)^2}{4} \int\int_{-\infty}^{\infty} dx dy \mathrm{D}_F(x-y)\overline{\psi}_\alpha(x)\psi_\alpha(x)\overline{\psi}_\beta(y)\psi_\beta(y).$$

Les éléments de matrice d'ordre supérieur se calculeraient de même grâce à (IV-51) et à l'expression correspondante pour les fermions :

(IV-55) $$\langle \mathrm{P}[\overline{\psi}_\alpha(x), \psi_\beta(y)] \rangle_0 = \frac{1}{2} \mathrm{S}_{F\alpha\beta}(x - y)$$

(IV-56) $$\mathrm{S}_F = -(\gamma_\mu \partial_\mu + \mathrm{M})\mathrm{D}_F(\mathrm{M}) = -\frac{1}{4\pi^3}\int e^{i(qx)}(i\underline{q} + \mathrm{M})\delta_+(q^2 + \mathrm{M}^2) dq$$

où $D_F(M)$ se déduit de (IV-53) en remplaçant m par M.

On achèvera le calcul de S_2 en développant $\overline{\psi}$ et ψ en ondes planes :

$$\psi(x) = \int dp a(p) u(p) e^{i(px)} \delta(p^2 + \mathrm{M}^2)$$

$$\overline{\psi}(x) = \int dp a^*(p) \overline{u}(p) e^{-i(px)} \delta(p^2 + \mathrm{M}^2)$$

où les a, a^* sont les opérateurs d'émission ou d'absorption correspondant à des particules de moment défini. Pour une transition d'un état initial où les quadrivecteurs impulsion-énergie des nucléons sont p^1, p^2 à un état final p^3, p^4 on a :

$$S_2 = \frac{f^2}{4\pi}\sum\int a^*(p^3)a(p^1)a^*(p^4)a(p^2)\ \bar{u}(p^3)u(p^1)\bar{u}(p^4)u(p^2)$$
$$\delta_+(q^2+m^2)\delta(p^1-p^3-q)\delta(p^2-p^4+q)\ dp^1dp^2dp^3dp^4dq$$

la somme $\sum$ étant à étendre à toutes les combinaisons possibles des a. Grâce aux deux dernières fonctions δ on a :

(IV-57) $$q = p^1 - p^3 = -(p^2 - p^4)$$

d'où il résulte que $q^2 + m^2$ n'est jamais nul (non-conservation de l'énergie dans les états intermédiaires), ce qui permet de prendre :

$$\delta_+(q^2+m^2) = \frac{1}{2\pi i(q^2+m^2)}.$$

En définitive, à cause des propriétés d'anticommutation des a, a^* on a :

(IV-58) $$S_2 = \frac{f^2}{4\pi^2 i}\left\{\frac{\overset{(1)}{I}\ \overset{(2)}{I}}{q^2+m^2} - \frac{\overset{(I)}{I}\ \overset{(II)}{I}}{Q^2+m^2}\right\}$$

où $\overset{(1)}{I}$ ... sont les éléments de matrice suivants :

(IV-59) $$\left\{\begin{array}{ll}\overset{(1)}{I} = \bar{u}(p^3).\,I\,u(p^1) & \overset{(I)}{I} = \bar{u}(p^4)\,I\,u(p^1)\\ \overset{(2)}{I} = \bar{u}(p^4)\,I\,u(p^2) & \overset{(II)}{I} = \bar{u}(p^3)\,I\,u(p^2)\end{array}\right.$$

(IV-60) $$Q = p^1 - p^4 = -(p^2 - p^3).$$

Grâce à S_2 on voit que tout se passe comme si un nucléon de moment initial p^1 (fig. 4) émettait un méson en passant à un état p^3 et que ce méson soit capturé par un deuxième nucléon dont le quadrivecteur moment-énergie passe de p^2 à p^4. Au « graphe » ainsi obtenu correspond un élément de matrice, produit de trois facteurs :

1° Le facteur d'émission ou de changement d'état du premier nucléon : $f\bar{u}(p^3)u(p^1)$ correspondant à la ligne « ouverte » AB ;

2° Un facteur de « propagation » pour le méson virtuel $\frac{1}{q^2+m^2}$ correspondant à la ligne « fermée » MN ;

Fig. 4.

3° Le facteur d'absorption ou de changement d'état du second nucléon $f\bar{u}(p^4)u(p^2)$ relatif à la ligne ouverte CD.

Aux sommets des lignes « fermées » correspondent des lois de conservation représentables par des fonctions δ :

en M : $\delta(p^1 - p^3 - q)$
en N : $\delta(p^2 - p^4 + q)$.

Telles sont, exposées sur un exemple, les règles proposées par Feynman pour obtenir un élément de matrice. Il faut y ajouter qu'on tient compte du principe d'exclusion de Pauli en permutant les variables dynamiques des états *finaux* et en changeant le signe de l'élément de matrice correspondant. L'ensemble de ces règles redonne bien (IV-58).

La méthode est généralisable à un processus quelconque. On commencera par déterminer tous les graphes possibles correspondant au phénomène étudié. Puis on suivra les lignes d'univers des particules existant dans les états initiaux et finaux et toutes les fois qu'une particule changera de moment il en sera tenu compte par un facteur d'émission ou d'absorption. Les lignes fermées des graphes correspondent à des corpuscules dans des états virtuels dont les facteurs de propagation sont :

$\frac{1}{q^2 + m^2}$ pour les mésons $\qquad \frac{i\underline{\underline{q}} - M}{q^2 + M^2}$ pour les nucléons.

En se reportant aux intégrales de Fourier (IV-53, 56), on voit que D_F est invariant quand on renverse le sens de l'axe des temps, tandis que dans S_F la quatrième composante du quadrivecteur q change de signe. Feynman utilise cette situation pour remarquer que dans un calcul de graphes on n'a pas à se préoccuper du sens de parcours de lignes fermées mésiques telles que MN. Au contraire pour des corpuscules à spin 1/2, lorsqu'on change le sens de parcours d'une trajectoire d'univers, tout se passe comme si on substituait l'antiparticule à la particule ; on pourra considérer les électrons et les positons par exemple, comme étant les mêmes corpuscules, mais parcourant le temps dans des sens opposés.

Nous retrouvons ainsi, à partir d'une théorie hamiltonienne des champs, un ensemble de règles caractéristiques du formalisme de Feynman (59) démontrant les formules données intuitivement par cet auteur. Il nous reste à étendre ce résultat à un couplage quelconque.

26. Cas d'un couplage quelconque. — Les interactions dépendant des dérivées des champs mésiques font apparaître à côté des termes linéaires en f ou g, un terme de contact en g^2.

Ce type de couplage à caractère singulier a donné lieu à de nombreuses discussions que l'on peut résumer comme suit :

Dans l'étude des états liés, il est possible au second ordre près

en g de faire disparaître les termes de contact par des transformations canoniques qui reviennent à utiliser l'égalité :

(IV-61) $$\frac{g}{m} j_\mu \cdot \partial_\mu \varphi = \frac{g}{m} \partial_\mu (j_\mu \varphi) - \frac{g}{m} \partial_\mu j_\mu \cdot \varphi$$

et à éliminer le terme $\partial_\mu (j_\mu \varphi)$ du deuxième membre. C'est ce qui a été fait dans le cas de champs de spin o par Dyson (50), puis par Le Couteur et Rosenfeld (41) de façon plus complète et par Case (67) grâce à la théorie covariante de Schwinger ([1]).

Dans le calcul de la matrice S, les interactions singulières ont deux origines. Tout d'abord, il y a le terme de contact de l'opérateur H_{NM}. Ensuite le calcul de valeurs moyennes du type :

$$\langle P[\partial_\mu \varphi(x), \partial'_\nu \varphi(x')] \rangle$$

fait apparaître des termes de contact, qui comme divers auteurs l'ont montré (69) compensent à tous les ordres les termes singuliers de H_{NM}. On peut s'en rendre compte de la façon suivante : soient $H^{(1)}_{NM}$ et $H^{(2)}_{NM}$ les termes de l'hamiltonien H_{NM} respectivement linéaires et quadratiques en f ou g. Dans la représentation d'interaction ils s'écrivent :

(IV-62) $$H^{(1)}_{NM} = fs\varphi + \frac{g}{m} j_\mu \cdot \partial_\mu \varphi$$

(IV-63) $$H^{(2)}_{NM} = \frac{1}{2} \left(\frac{g}{m}\right)^2 (j_\mu n_\mu)^2$$

si bien que le terme S_2 de la matrice de diffusion est :

(IV-64) $$S_2 = -i \int_{-\infty}^{\infty} dx H^{(2)}_{NM}(x) + \frac{(-i)^2}{2!} \int \int_{-\infty}^{\infty} P[H^{(1)}(x), H^{(1)}(x')] dx dx'.$$

Pour le problème concret déjà envisagé, il faudra calculer en plus de (IV-51), les valeurs moyennes sur le vide mésique :

$$\langle P[\varphi(x), \partial'_\mu \varphi(x')] \rangle_0 \qquad \text{et} \qquad \langle P[\partial_\mu \varphi(x), \partial'_\nu \varphi(x')] \rangle_0.$$

On a en différentiant par rapport à x_μ la quantité $P[\varphi(x), \varphi(x')]$:

$$\partial_\mu P[\varphi(x), \varphi(x')] = P[\partial_\mu \varphi(x), \varphi(x')] - n_\mu [\varphi(x), \varphi(x')] \delta \{ -n_\mu (x - x')_\mu \}$$

([1]) Récemment Kelly (68) signalait une méthode pour éliminer à un ordre quelconque les termes d'interaction de contact : si on fait la substitution (IV-61) dans le lagrangien initial, on trouve que les équations du mouvement ne sont pas changées et que dans l'hamiltonien de couplage les termes $(g/m)^2 (j_\mu n_\mu)^2$ sont remplacés par des termes du type $\bar{\psi}\gamma_\nu\psi \cdot (\partial_\nu \varphi) \cdot \varphi$. Mais il convient de remarquer que ces derniers correspondent aussi à des interactions entre quatre particules et rien ne prouve qu'ils ne redonnent pas des couplages de contact entre nucléons aux ordres supérieurs.

compte tenu de la relation :

(IV-65) $$\frac{d}{da}\theta^{\pm}(a) = \pm\,\delta(a)$$

d'où finalement :

$$P[\partial_\mu\varphi(x), \varphi(x')] = \partial_\mu P[\varphi(x), \varphi(x')] + in_\mu D(x-x')\delta\left\{-n_\mu(x-x')_\mu\right\}.$$

Le dernier terme, pour des raisons de symétrie ne donne aucune contribution à l'intégrale $\int\int dx.dx'\ldots$ si bien qu'on peut le négliger. On peut alors écrire :

(IV-66) $$\langle P[\partial_\mu\varphi(x), \varphi(x')]\rangle_0 = \frac{1}{2}\partial_\mu D_F(x-x').$$

En tenant compte de (IV-65), on montrerait de même que :

(IV-67) $$\langle P[\partial_\mu\varphi(x), \partial'_\nu\varphi(x')]\rangle_0 = \frac{1}{2}\partial_\mu.\partial'_\nu D(x-x') - in_\mu n_\nu\delta(x-x').$$

C'est ce terme singulier du deuxième membre de (IV-67) qui compensera l'hamiltonien de contact dans S_2.

On peut de même, par un calcul assez long mais sans difficultés, montrer par induction qu'à tous les ordres l'interaction de contact $H^{(2)}_{NM}$ disparaît, si bien qu'*au point de vue pratique* on pourra écrire (IV-67) sans tenir compte des termes de contact provenant de $H^{(2)}_{NM}$ ou des opérateurs P.

On a alors :

$$\langle P[H^{(1)}(x), H^{(1)}(x')]\rangle_0$$
$$= \frac{1}{2}\left\{f^2 s.s' + \frac{fg}{m}[s.j'_\mu\partial'_\mu + j_\mu.s'.\partial'_\mu] + \frac{g^2}{m^2}j_\mu.j'_\nu\partial_\mu\partial'_\nu\right\}D_F(x-x').$$

Par passage dans l'espace des moments, on a finalement :

(IV-68) $$S_2 = \frac{1}{4\pi^2 i}\left\{\frac{\left(f\overset{(1)}{1} - \frac{g}{m}\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}}\right)\left(f\overset{(2)}{1} + \frac{g}{m}\overset{(2)}{\underline{\underline{q}}}\right)}{q^2+m^2} - \frac{\left(f\overset{(\text{I})}{1} - \frac{g}{m}\overset{(\text{I})}{\underline{\underline{q}}}\right)\left(f\overset{(\text{II})}{1} + \frac{g}{m}\overset{(\text{II})}{\underline{\underline{q}}}\right)}{Q^2+m^2}\right\}$$

avec des notations analogues à celles de (IV-59).

Comme dans le cas d'un couplage en f, on interprétera cet élément de matrice en langage de graphes en employant comme :

facteur d'émission $f.1 - \frac{g}{m}\underline{\underline{q}}$ *facteur d'absorption* $f.1 + \frac{g}{m}\underline{\underline{q}}$

le facteur de propagation restant inchangé. On tiendrait compte du principe d'exclusion en permutant les moments finaux des particules. Tous ces résultats sont applicables à des ordres quelconques.

Enfin puisque, à aucun moment, on n'a eu à utiliser de façon explicite les propriétés des matrices 1 et γ_μ, on obtient un résultat immédiate-

ment généralisable à un champ pseudoscalaire neutre couplé à des nucléons neutres. Il suffit dans toutes les formules précédentes de substituer $i\gamma_5$ et $\gamma_5\gamma_\mu$ à 1 et γ_μ respectivement.

27. Cas d'un champ vectoriel neutre. — La méthode suivie sera la même que dans le cas du champ scalaire, aussi nous bornerons-nous à énumérer les résultats des calculs et à marquer les différences entre champs à spin 0 ou 1.

Si φ_μ est le quadrivecteur représentant le champ vectoriel, on peut prendre pour lagrangien :

$$L' = L_N + L'_M + L'_{MN}$$

avec : $L'_M = -\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2}(F_{\mu\nu})^2 + m^2\varphi_\mu^2\right\}$ $\quad L_{NM} = -fj_\mu\varphi_\mu - \frac{g}{2m}m_{\mu\nu}F_{\mu\nu}$

où : $F_{\mu\nu} = \partial_\mu\varphi_\nu - \partial_\nu\varphi_\mu$ et $m_{\mu\nu} = \frac{i}{4}(\overline{\psi}\gamma_\mu\gamma_\nu\psi - \psi\tilde{\gamma}_\mu\tilde{\gamma}_\nu\overline{\psi}) - d^0(\mu \longleftrightarrow \nu)$.

Dans la représentation d'interaction, les règles de commutation sont :

(IV-69) $$[\varphi_\mu(x), \varphi_\nu(x')] = i(\delta_{\mu\nu} + \partial_\mu\partial'_\nu)D(x - x')$$

tandis que l'hamiltonien de couplage est :

$$H'_{NM} = H'^{(1)}_{NM} + H'^{(2)}_{NM}$$

(IV-70) $$H'^{(1)}_{NM} = fj_\mu\varphi_\mu + \frac{g}{2m}m_{\mu\nu}F_{\mu\nu}$$

(IV-71) $$H'^{(2)}_{NM} = \frac{1}{2m^2}\left\{f^2(n_\mu j_\mu)^2 + g^2(n_\mu m_{\mu\nu})^2\right\}.$$

Les différences avec le champ scalaire tiennent à l'apparition de dérivées de la fonction D dans les règles de commutation et à la présence d'un terme de contact en f^2 dans H'_{NM} (70).

Dans le calcul de la matrice S, on montrerait qu'il est permis de négliger l'hamiltonien de contact $H'^{(2)}_{NM}$ à condition de négliger les termes singuliers provenant des dérivées de la fonction D_F. Les diverses valeurs moyennes sur le vide mésique dont nous avons besoin sont :

$$\langle P[\varphi_\mu(x), \varphi_\nu(x')]\rangle_0 = \frac{1}{2}(\delta_{\mu\nu} + \frac{1}{m^2}\partial_\mu\partial'_\nu)D_F(x - x')$$

$$\langle P[\varphi_\mu(x), F_{\rho\nu}(x')]\rangle_0 = \frac{1}{2}(\delta_{\mu\nu}\partial'_\rho - \delta_{\mu\rho}\partial'_\nu)D_F(x - x')$$

$$\langle P[F_{\mu\nu}(x), F_{\rho\tau}(x')]\rangle_0 = \frac{1}{2}(\delta_{\mu\rho}\partial_\nu\partial'_\tau + \delta_{\nu\tau}\partial_\mu\partial'_\rho - \delta_{\nu\rho}\partial_\mu\partial'_\tau - \delta_{\mu\tau}\partial_\nu\partial'_\rho)D_F(x - x').$$

Après passage à l'espace des moments, il vient :

$$(\text{IV-72})\quad \left\{ \begin{aligned} S_2 = \frac{1}{4\pi^3 i}\Bigg\{ & \frac{[if\overset{(1)}{\gamma_\mu} + \frac{g}{2m}(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} \overset{(1)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)][if\overset{(2)}{\gamma_\mu} - \frac{g}{2m}(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} \overset{(2)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)] - \frac{f^2}{m^2}\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}}\,\overset{(2)}{\underline{\underline{q}}}}{q^2 + m^2} \\ & - \left[\text{terme identique avec} \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ q \end{matrix} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} (\text{I}) \\ (\text{II}) \\ Q \end{matrix} \right] \end{aligned} \right.$$

En langage de graphes, on perdra ici la symétrie entre facteurs d'émission ou d'absorption, en raison du terme $\frac{f^2}{m^2}\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}}\,\overset{(2)}{\underline{\underline{q}}}$. On pourra prendre

comme *facteur d'émission :* $if(\gamma_\mu + \frac{1}{m^2}\underline{\underline{q}}q_\mu) - \frac{g}{2m}(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$;

comme *facteur d'absorption :* $if\gamma_\mu + \frac{g}{2m}(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$

le facteur de propagation étant inchangé.

Enfin, on passerait au champ pseudovectoriel en substituant $\gamma_5\gamma_\mu$ et $i\gamma_5(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$ à γ_μ et $(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$ respectivement.

28. Champs chargés. Résumé de la méthode des graphes. — Il resterait à examiner maintenant le cas de champs mésiques chargés couplés à des neutrons ou des protons (supposés de même masse M). Comme ces dernières particules sont décrites par un produit de deux fonctions d'onde T.ψ où T est relative à l'espace des spins isotopiques, tandis que ψ est le spineur usuel, rien n'est changé dans la méthode des graphes, si ce n'est que le calcul d'éléments de matrices doit être fait en tenant compte à tout moment de la conservation de la charge. A un graphe donné correspondra un terme de S produit de deux facteurs l'un relatif aux spins isotopiques l'autre aux fonctions d'ondes u et $\bar{u}$. On notera aussi au passage que le champ neutre déjà utilisé n'est pas le seul possible (50), il correspond dans l'espace des spins isotopiques à une matrice scalaire 1. Il existe aussi des champs neutres, pseudoscalaires dans l'espace des spins isotopiques, dont les sources sont en τ_3. Ce sont ces derniers mésons qui associés à des bosons de même masse et spin, donnent la théorie symétrique de charge de Kemmer.

En résumé, pour calculer la matrice S correspondant à un processus quelconque, on déterminera tous les graphes possibles relatifs à des changements d'états de particules compatibles avec les diverses lois de conservation. Les facteurs d'émission ou d'absorption à utiliser sont :

ype de méson	Emission	Absorption
calaire . . .	$f.\mathrm{I} - \frac{g}{m}\underline{\underline{q}}$	$f.\mathrm{I} + \frac{g}{m}\underline{\underline{q}}$
seudoscalaire .	$if.\gamma_5 - \frac{g}{m}\gamma_5\underline{\underline{q}}$	$if\gamma_5 + \frac{g}{m}\gamma_5\underline{\underline{q}}$
ectoriel. . .	$if(\gamma_\mu + \frac{1}{m^2}\underline{\underline{q}}q_\mu) + \frac{g}{2m}(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$	$if\gamma_\mu - \frac{g}{m}(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$
seudovectoriel.	$if_5(\gamma_\mu + \frac{1}{m^2}\underline{\underline{q}}q_\mu) + \frac{ig}{2m}\gamma_5(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$	$if\gamma_5\gamma_\mu - \frac{ig}{2m}\gamma_5(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)$

Les facteurs de propagation sont : pour les mésons $\frac{-1}{q^2 + m^2}$, pour les nucléons $\frac{i\underline{\underline{q}} - M}{q^2 + M^2}$.

Nous avons ainsi complètement démontré l'équivalence des formalismes hamiltoniens et de la méthode de Feynman. Il est clair d'après ce qui précède que cette démonstration ne s'applique qu'aux processus de diffusion. Toutefois, l'équation de Tomonaga-Schwinger qui est notre point de départ sert également à déterminer les états liés des systèmes, ce qui nous assure que les conclusions que nous pourrons tirer de la méthode des graphes sont applicables *ipso facto* à tous les processus possibles relevant de la théorie des champs.

CHAPITRE V

SECTIONS EFFICACES DE DIFFUSION NUCLÉON-NUCLÉON

29. Processus de diffusion nucléon-nucléon et forces nucléaires. — L'analyse des forces nucléaires au moyen de champs mésiques repose sur deux hypothèses essentielles, comme nous l'avons mis en évidence au chapitre III : l'approximation non relativiste et la méthode des perturbations de Born. Grâce aux théories covariantes qui viennent d'être exposées, on peut se libérer entièrement de la première hypothèse. Nous garderons l'approximation de Born, seul moyen dont on dispose pour faire des calculs pratiques, en indiquant toutefois une méthode pour discuter la validité de ce procédé dans le cas de la seconde quantification.

La comparaison entre données expérimentales et résultats théoriques se fera à l'aide des sections efficaces élémentaires de diffusion entre nucléons de grande énergie (100 à 300 Mv). Il est raisonnable

alors de supposer que neutrons et protons sont décrits par des ondes planes et partant de ne considérer que la première approximation de Born, c'est-à-dire de ne garder que le terme en S_2 de la matrice de diffusion (IV-29). A des énergies plus grandes les termes suivants, dits de *corrections radiatives*, prennent une importance croissante.

Si S est la matrice de diffusion, on peut définir de façon invariante (56) la section efficace élémentaire dQ pour une collision élastique de nucléons définis par leurs moments initiaux p^1, p^2 et finaux p^3, p^4. Nous appellerons de plus P^i et P^f les quadrimoments totaux relatifs aux états initial et final respectivement $P^i = p^1 + p^2$, $P^f = p^3 + p^4$. On a : $P^i = P^f = P$.

Utilisant la condition de normalisation (IV-5), il vient pour dQ :

$$\text{(V-1)}\quad \left\{ \begin{aligned} dQ &= \frac{16\pi^2 \mid (p^3p^4 \mid S \mid p^1p^2) \mid^2}{\sqrt{-\frac{1}{2}\left(p^1_\mu p^2_\nu - p^1_\nu p^2_\mu\right)}} \\ &\qquad \int\int dp\, dp^4 \delta(p^3_\mu p^3_\mu + M^2)\delta(p^4_\mu p^4_\mu + M^2)\delta(P^i - P^f) \end{aligned} \right.$$

où l'on admet implicitement que les énergies p^3_0 et p^4_0 sont positives. L'intégrande du deuxième membre de (V — 1) correspond à la conservation des quadrivecteurs énergie-impulsion totales.

Grâce à la méthode des graphes nous calculerons l'élément de matrice $(p^3p^4 \mid S_2 \mid p^1p^2)$ pour des nucléons couplés par des champs mésiques quelconques à spin 0 ou 1, chargés ou neutres, puis nous comparerons la section efficace obtenue aux résultats expérimentaux à 90 Mv.

30. Calcul de l'élément de matrice S_2 le plus général. — Avec ce qui a été dit à la fin du chapitre IV, l'élément de matrice de S_2 correspondant au graphe de la figure 4 sera le produit de deux termes, l'un relatif au spin isotopique des nucléons, l'autre aux fonctions d'ondes u et $\bar{u}$ déjà vues :

$$\text{(V-2)}\qquad \overset{(1)}{\tau}\ \overset{(2)}{\tau}\, \frac{\bar{u}(3)\ldots u(1)\ \bar{u}(4)\ldots u(2)}{q^2 + m^2}.$$

Ici nous avons symbolisé par $\overset{(i)}{\tau}$ un élément de matrice relatif au $i^{\text{ème}}$ nucléon et tel que :

$$\text{(V-3)}\qquad \overset{(1)}{\tau} = T^*(3)\tau T(1) \qquad \overset{(2)}{\tau} = T^*(4)\tau T(2)$$

où τ est une combinaison linéaire quelconque des matrices de spin isotopique 1, τ_1, τ_2, τ_3 et T une fonction propre de l'opérateur τ_3 : $\tau_3 T_\pm = \pm T_\pm$ la valeur propre $+1$ se rapporte à un nucléon dans

'état neutron, — 1 dans l'état proton. Les opérateurs τ que nous emploierons sont :

$$\begin{cases} \left.\begin{matrix} 1 \\ \tau_3 \end{matrix}\right\} & \text{interaction de nucléons par des champs neutres, c'est-à-dire transition } N \rightarrow N \text{ ou } P \rightarrow P \\ \tau^+ = \frac{1}{2}(\tau_1 + i\tau_2) & \text{champs chargés avec transition } P \rightarrow N \\ \tau^- = \frac{1}{2}(\tau_1 - i\tau_2) & \text{champs chargés avec transition } N \rightarrow P \end{cases}$$

La charge totale étant conservée on calculera la valeur numérique le $a = \overset{(1)}{\tau}\,\overset{(2)}{\tau}$ pour le type de diffusion envisagé. Ainsi pour une collision NN avec intervention de champs mésiques chargés, on a :

$$a = T^*_+(3)\tau^\pm T_+(1) . T^*_+(4)\tau^\mp T_+(2).$$

Mais, avec la définition de $\tau^\pm$, on a $\tau^- T_+ \sim T_-$ et compte tenu de 'orthogonalité des fonctions $T_\pm$, il vient $a = 0$. Les divers cas possibles ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous (colonnes a).

Le principe d'exclusion de Pauli nous conduit à envisager un second graphe où p^3 et p^4 sont permutés. Le produit des facteurs de spin isotopique se réduit également à un coefficient numérique b, calculé de la même façon que a, et que l'on trouvera ci-après :

Type de champ mésique	Type de collision			
	NN ou PP		NP	
	a	b	a	b
Neutre (source en 1)	1	1	1	0
Neutre (source en τ_3).	1	1	— 1	0
Chargé	0	0	0	2
Symétrique	1	1	— 1	2

Les éléments de matrice de S_2 sont alors, compte tenu des résultats que nous avons établis aux §§ 28-29 :

champ scalaire :

$$(\text{V-4}) \qquad \frac{1}{4\pi^2 i}\left\{ a\,\frac{\left(\overset{(1)}{f}_{\rm I} - \frac{g}{m}\,\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}}\right)\left(\overset{(2)}{f}_{\rm I} + \frac{g}{m}\,\overset{(2)}{\underline{\underline{q}}}\right)}{q^2+m^2} - b\,\frac{\left(\overset{(\rm I)}{f}_{\rm I} - \frac{g}{m}\,\overset{(\rm I)}{\underline{\underline{q}}}\right)\left(\overset{(\rm II)}{f}_{\rm I} + \frac{g}{m}\,\overset{(\rm II)}{\underline{\underline{q}}}\right)}{Q^2+m^2} \right\}$$

champ vectoriel :

$$(\text{V-5}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4\pi^2 i}\left\{ a\,\frac{[if\overset{(1)}{\gamma}_\mu + \frac{g}{2m}(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} \overset{(1)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)][if\overset{(2)}{\gamma}_\mu - \frac{g}{2m}(\gamma_\mu \underline{\underline{q}} \overset{(2)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)] - \frac{f^2}{m^2}\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}}\,\overset{(2)}{\underline{\underline{q}}}}{q^2+m^2} \right. \\ \qquad\qquad\qquad - b\left[\text{terme analogue } \begin{array}{ccc} (1) & & (\rm I) \\ (2) & \to & (\rm II) \\ q & & Q \end{array}\right] \left.\right\} \end{array} \right.$$

Les éléments de matrice relatifs aux champs pseudoscalaire et pseudovectoriel se déduisent de (V-4, 5) respectivement par les substitutions :

$$(\text{V-6}) \qquad 1 \to i\gamma_5 \qquad \gamma_\mu \to \gamma_5\gamma_\mu \qquad \gamma_\mu\underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu \to i\gamma_5(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} - \underline{\underline{q}}\gamma_\mu).$$

(V-4, 5) peuvent être simplifiés en faisant usage de l'équation de Dirac pour ondes planes (IV-4). Une quantité telle que $\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}}$ donne en effet :

$$\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}} = \bar{u}(3)\gamma_\mu u(1) q_\mu = \bar{u}(3)\gamma_\mu \overset{1}{p}_\mu u(1) - \bar{u}(3)\gamma_\mu \overset{3}{p}_\mu u(1)$$

$$\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}} = \bar{u}(3) i M u(1) - iM\bar{u}(3)u(1) = 0.$$

Au contraire, pour le champ pseudoscalaire, en raison des règles de commutation (IV-1) on aurait : $\gamma_5\overset{(1)}{\underline{\underline{q}}} = 2iM\overset{(1)}{\gamma_5}$ qui ramène le couplage pseudovectoriel à un couplage pseudoscalaire.

En transformant de même les quantités à caractère tensoriel apparaissant dans (V-5) on trouve l'ensemble d'identités suivant :

$$(\text{V-7}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overset{(1)}{\underline{\underline{q}}} = \overset{(2)}{\underline{\underline{q}}} = 0 \qquad \overset{(1)}{(\gamma_5\underline{\underline{q}})} = 2iM\overset{(1)}{\gamma_5} \qquad \overset{(2)}{(\gamma_5\underline{\underline{q}})} = -2iM\overset{(2)}{\gamma_5} \\ \gamma_\mu\underline{\underline{q}} \overset{(1)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu = 4iM\overset{(1)}{\gamma_\mu} - 2(p^1+p^3)_\mu \overset{(1)}{1} \\ \gamma_\mu\underline{\underline{q}} \overset{(2)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu = -4iM\overset{(2)}{\gamma_\mu} + 2(p^2+p^4)_\mu \overset{(2)}{1} \\ [\gamma_5(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} \overset{(1)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)] = -2(p^1+p^3)_\mu \overset{(1)}{\gamma_5} \\ [\gamma_5(\gamma_\mu\underline{\underline{q}} \overset{(2)}{-} \underline{\underline{q}}\gamma_\mu)] = +2(p^2+p^4)_\mu \overset{(2)}{\gamma_5} \end{array} \right.$$

On déduirait les éléments de matrice du type $\underset{=}{\overset{(1)}{q}}$ par exemple, en permutant p^3 et p^4 dans la quantité correspondante ci-dessus, ici $\underset{=}{\overset{(1)}{q}}$.

On a alors pour S_2, suivant le type de champ :

scalaire :

(V-8) $$\frac{f^2}{4\pi^2 i}\left\{ a\frac{\overset{(1)}{1}\overset{(2)}{1}}{q^2+m^2} - b\ldots\right\}$$

pseudoscalaire :

(V-9) $$-\frac{f'^2}{4\pi^2 i}\left\{ a\frac{\overset{(1)}{\gamma_5}\overset{(2)}{\gamma_5}}{q^2+m^2} - b\ldots\right\} \qquad f'=f-2\frac{M}{m}g$$

vectoriel :

(V-10) $$\left\{\begin{aligned} &-\frac{1}{4\pi^2 i}\left\{\frac{a}{q^2+m^2}\left[-\left(g^2\frac{M^2}{m^2}\frac{(p^1+p^3, p^2+p^4)}{M^2}-4f'g\frac{M}{m}\right)\overset{(1)}{1}\overset{(2)}{1}\right.\right.\\ &\left.\left.+2if'g\frac{\overset{(1)}{\underline{\underline{P}}}\overset{(2)}{1}+\overset{(1)}{1}\overset{(2)}{\underline{\underline{P}}}}{m}+f'^2\overset{(1)}{\gamma_\mu}\overset{(2)}{\gamma_\mu}\right]-b\ldots\right\} \qquad f'=f+2\frac{M}{m}g\end{aligned}\right.$$

pseudovectoriel :

(V-11) $$\left\{\begin{aligned} &\frac{-1}{4\pi^2 i}\left\{\frac{a}{q^2+m^2}\left[-\left(4f^2\frac{M^2}{m^2}+g^2\frac{M^2}{m^2}\frac{(p^1+p^3, p^2+p^4)}{M^2}\right)\overset{(1)}{\gamma_5}\overset{(2)}{\gamma_5}\right.\right.\\ &\left.\left.+2ifg\frac{\overset{(1)}{(\gamma_5\underline{\underline{P}})}\overset{(2)}{\gamma_5}+\overset{(1)}{\gamma_5}\overset{(2)}{(\gamma_5\underline{\underline{P}})}}{m}+f^2\overset{(1)}{(\gamma_5\gamma_\mu)}\overset{(2)}{(\gamma_5\gamma_\mu)}\right]-b\ldots\right.\end{aligned}\right.$$

où dans les formules précédentes le coefficient de b, marqué..., se déduit de celui de a par les substitutions :

(V-12) $$(1)\to(\text{I}), \qquad (2)\to(\text{II}), \qquad q\to Q$$

Combinées entre elles, les formules (V-8 à 11) permettent d'obtenir l'élément de matrice le plus général correspondant à la diffusion nucléon-nucléon par des champs mésiques de spin 0 ou 1, chargés ou neutres :

(V-13) $$\left\{\begin{aligned} &(p^3p^4\,|\,S_2\,|\,p^1p^2)=\frac{1}{4\pi^2 i}\left\{k_1\overset{(1)}{1}\overset{(2)}{1}+k_2\overset{(1)}{\gamma_5}\overset{(2)}{\gamma_5}+k_3[\overset{(1)}{\underline{\underline{P}}}\overset{(2)}{1}+\overset{(1)}{1}\overset{(2)}{\underline{\underline{P}}}]\right.\\ &+k_4[\overset{(1)}{(\gamma_5\underline{\underline{P}})}\overset{(2)}{\gamma_5}+\overset{(1)}{\gamma_5}\overset{(2)}{(\gamma_5\underline{\underline{P}})}]+k_5\overset{(1)}{\gamma_\mu}\overset{(2)}{\gamma_\mu}+k_6\overset{(1)}{(\gamma_5\gamma_\mu)}\overset{(2)}{(\gamma_5\gamma_\mu)}\\ &\left.-\left[\text{termes identiques avec}\ \begin{matrix}k_i & & K_i\\ (1) & \to & (\text{I})\\ (2) & & (\text{II})\end{matrix}\right]\right\}\end{aligned}\right.$$

où à l'aide des coefficients a_x, b_x, m_x, f_x, g_x précédemment définis, mais se rapportant ici au champ x (1) on a posé :

$$\text{(V-14)}\quad\left\{\begin{aligned}
k_1 &= \frac{a_S f_S^2}{q^2+m_S^2} - \frac{a_V}{q^2+m_V^2}\left[g_V^2\frac{(p^1+p^3, p^2+p^4)}{m_V^2} - 4f_V g_V\frac{M}{m_V}\right]\\
k_3 &= \frac{-2ia_V}{q^2+m_V^2}\frac{f'_V g_V}{m_V} \qquad\qquad f'_V = f_V + 2\frac{M}{m_V}g_V\\
k_5 &= -a_V\frac{f'^2_V}{q^2+m_V^2}\\
k_2 &= -a_{PS}\frac{f'^2_{PS}}{q^2+m_{PS}^2} - \frac{a_{PV}}{q^2+m_{PV}^2}\left[4f_{PV}^2\frac{M^2}{m_{PV}^2} + g_{PV}^2\frac{(p^1+p^3, p^2+p^4)}{m_{PV}^2}\right]\\
k_4 &= \frac{+2a_{PV}}{q^2+m_{PV}^2}\frac{f_{PV}g_{PV}}{m_{PV}} \qquad\qquad f'_{PS} = f_{PS} - 2\frac{M}{m_{PS}}g_{PS}\\
k_6 &= -a_{PV}\frac{f_{PV}^2}{q^2+m_{PV}^2}
\end{aligned}\right.$$

les K_i se déduisent des k_i par la substitution $q \to Q$, $a_x \to b_x$.

31. Premières remarques au sujet des divers types de champs mésiques. — On peut tirer, dès à présent, des conclusions intéressantes des divers types d'éléments de matrice (V-8 à 11), ainsi que de la formule générale (V-13).

En premier lieu, les relations (V-7) ont eu, pour effet, de modifier les couplages en g. Ceux-ci ont disparu dans le cas du champ scalaire, tandis qu'ils se ramènent à des interactions en f dans le cas de mésons pseudoscalaires. Ainsi au deuxième ordre, une seule constante de couplage intervient pour les champs de spin o ; elle est $f + 2\frac{M}{m}g$ dans le cas du champ pseudoscalaire montrant que l'interaction en g joue un rôle important à cause du coefficient M/m. Cette transformation des termes de couplage en g avait déjà été signalée par divers auteurs (cf. § 15), qui la rattachaient à la disparition des interactions de contact. Nous voyons qu'il s'agit là, dans le cadre de la matrice S, de deux problèmes distincts : d'une part, les couplages singuliers disparaissent à *tous* les ordres comme il a été dit au § 28. En second lieu, seules les relations (V-7) sont responsables de la modification des termes en g, et elles n'existent que lorsque

(1) Nous entendons par x un champ quelconque, scalaire, pseudoscalaire, vectoriel, pseudovectoriel que nous noterons souvent en abrégé S, PS, V, PV respectivement.

les nucléons sont couplés *une fois et une seule* avec des mésons virtuels ; ceci explique pourquoi la réduction des constantes de couplage n'a lieu, en général, qu'au second ordre.

Pour les champs mésiques à spin 1, le terme de couplage tensoriel disparaît également, mais il n'y a pas réduction du nombre des constantes d'interaction. Le point important est ici l'apparition d'un terme que nous pouvons écrire :

$$g^2 \frac{M^2}{m^2} \frac{(p^1 + p^3, p^2 + p^4)}{M^2}$$

où le coefficient g^2 intervient multiplié par $(M/m)^2$. Le produit scalaire $(p^1 + p^3, p^2 + p^4)$ tend vers l'infini quand l'énergie des particules incidentes croît au delà de toute limite. Dans le système du centre de gravité (§ 34), il joue sous la forme E^2/M^2 et dans la section efficace intervient donc par un facteur E^4/M^4, E étant l'énergie des particules. On vérifie alors sans peine que la section efficace croît pour de très grandes énergies contrairement à ce qu'indique l'expérience. Nous pourrons donc poser pour les champs à spin 1, $g = 0$. On sait alors (71) qu'on évite du même coup nombre de difficultés dans les termes de la matrice S d'ordre supérieur.

32. Sections efficaces élémentaires de diffusion. Changement de notations. — Nous donnons ci-dessous la valeur de dQ, section efficace élémentaire de diffusion de deux nucléons non polarisés, pour un mélange arbitraire de champs. Il est profitable pour ne pas surcharger l'écriture de ramener moments p^i et masses m à la masse du proton M, prise comme unité. *Ce sont ces nouvelles unités que nous emploierons désormais.*

La section efficace dQ s'écrit :

$$\text{(V-15)} \left\{ \begin{aligned} dQ = {} & \frac{\int\int dp^3 dp^4 \delta(\overset{3}{p}_\mu \overset{3}{p}_\mu + 1)\delta(\overset{4}{p}_\mu \overset{4}{p}_\mu + 1)\delta(P^i - P^f)}{4\pi^2 \sqrt{-\frac{1}{2}\left(\overset{1}{p}_\mu \overset{2}{p}_\nu - \overset{1}{p}_\nu \overset{2}{p}_\mu\right)^2}} \\ & \times \Big\{ k_1^2 F + k_2^2 F(-3, -4) + 2k_5^2 F_1 + 2k_6^2 F_1(-3, -4) - 2k_1 k_5 F_2 \\ & \qquad - 2k_2 k_6 F_2(-3, -4) + 2k_5 k_6 F_3 \\ & - \frac{1}{4}[k_1 K_1 G + k_2 K_2 G(-3, -4) - 4k_5 K_5 G_1 - 4k_6 K_6 G_1(-3, -4) \\ & \qquad + k_1 K_2 G(-4, -2) + k_2 K_1 G(-3, -2) \\ & + k_1 K_5 G_2(3, 2, 4, 1) + k_5 K_1 G_2(1, 3, 2, 4) \\ & \qquad - k_1 K_6 G_2(3, -2, -4, 1) - k_6 K_1 G_2(1, -3, -2, 4) \\ & - k_2 K_5 G_2(-3, -2, 4, 1) - k_5 K_2 G_2(1, 3, -2, -4) \\ & \qquad + k_2 K_6 G_2(-3, +2, -4, 1) + k_6 K_2 G_2(1, -3, 2, -4) \\ & - 4k_5 K_6 G_1(3, -2, -4, 1) - 4k_6 K_5(-3, -2, 4, 1)] \\ & + [\text{expression identique avec } k_i \longleftrightarrow K_i,\ p^3 \longleftrightarrow p^4] \Big\} \end{aligned} \right.$$

Les F et G sont les fonctions invariantes suivantes :

$$(\text{V-16})\quad\begin{cases} F=(1-p^1p^3)(1-p^2p^4) \\ F_1=(p^3p^4)(p^1p^2)+(p^3p^2)(p^1p^4)-(1+p^1p^3)(p^2p^4) \\ \qquad -(1+p^2p^4)(p^1p^3)+4(1+p^1p^3)(1+p^2p^4) \\ F_2=(p^1+p^3,\ p^2+p^4) \\ F_3=(p^3_\mu p^1_\nu-p^3_\nu p^1_\mu)(p^4_\mu p^2_\nu-p^1_\nu p^2_\mu) \end{cases}$$

$$(\text{V-16 } bis)\quad\begin{cases} G(3,2;4,1)=(1-p^3p^2)(1-p^4p^1)+(1-p^3p^1)(1-p^4p^2) \\ \qquad -(1+p^3p^4)(1+p^1p^2) \\ G_1(3,2;4,1)=2(p^1p^2)(p^3p^4)+(1+p^1p^3)+(1+p^2p^4) \\ \qquad +(p^1+p^3,\ p^2+p^4) \\ G_2(1,3;2,4)=(1-p^1p^3)(1-p^2p^4)-2(p^1+p^3,\ p^2+p^4) \end{cases}$$

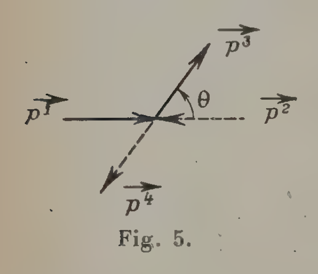


Fig. 5.

et de plus lorsqu'on rencontre une expression telle que F(— 3, — 4), il faut entendre que l'on change le signe de p^3 et p^4 dans l'expression de F, de même que pour les fonctions G on indique de quelle façon doivent être combinés les divers moments p^i.

L'expression (V-15) devient plus maniable lorsque, abandonnant l'invariance explicite de dQ, on passe au référentiel dit du centre de gravité, c'est-à-dire tel que l'on ait (fig. 5) :

$$\vec{p^1}=-\vec{p^2}=\vec{p} \qquad\qquad \vec{p^3}=-\vec{p^4}=\vec{p'}$$

la conservation de l'énergie imposant $|\vec{p}|=|\vec{p'}|=p$ et :

$$p^1_0=p^2_0=p^3_0=p^4_0=E$$

tandis qu'avec les nouvelles unités il vient $E^2=1+p^2$.

C'est avec ce système du centre de gravité que nous comparerons données théoriques et résultats expérimentaux. Ceux-ci se rapportant à des énergies cinétiques de nucléons peu élevées il est permis de négliger dans les fonctions F et G les termes en p^4 devant ceux en 1 et p^2.

Cette approximation est complètement différente de celle que l'on adopte d'habitude dans les théories mésiques où l'on néglige les termes d'ordre supérieur en p dans l'élément de matrice (V-13). Comme nous l'avons montré un tel procédé n'est pas légitime (§ 14), tandis qu'après coup, tous les calculs étant effectués, il est permis de négliger des termes que nous savons être numériquement très petits : à 90 Mv par exemple p^4 est de l'ordre de quelques millièmes.

La section efficace de diffusion par unité d'angle solide s'écrit :

$$
(\text{V-17}) \quad \begin{aligned}
\frac{dQ}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi^2 E^2} \Big\{ \Big[& k_1^2\Big(1 + 2p^2 \sin^2\frac{\theta}{2}\Big) + k_2^2 p^4 \sin^4\frac{\theta}{2} + k_5^2\Big(1 + 4p^2 \cos^2\frac{\theta}{2}\Big) \\
& + k_6^2(3 + 4p^2) + 2k_1k_5\Big(1 + p^2\Big[1 + \cos^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) + 2k_2k_6p^2\sin^2\frac{\theta}{2} \\
& + 2k_5k_6\Big(2 + p^2\Big[2 + \cos^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) \\
& + \Big[\text{expression identique avec } k_i \longleftrightarrow K_i,\ \cos^2\frac{\theta}{2} \longleftrightarrow \sin^2\frac{\theta}{2}\Big] \\
& - \Big[k_1K_1(1+p^2) - k_2K_2p^4\sin^2\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2} + k_5K_5 - k_6K_6(3+4p^2)\Big] \\
& - k_1K_2p^2\Big(\cos^2\frac{\theta}{2} + p^2\sin^2\frac{\theta}{2}\,.\cos^2\frac{\theta}{2}\Big) \\
& - k_2K_1\Big(\sin^2\frac{\theta}{2} + p^2\sin^2\frac{\theta}{2}\,.\cos^2\frac{\theta}{2}\Big) \\
& + k_1K_5\Big(1 + p^2\Big[3\sin^2\frac{\theta}{2} - 2\cos^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) \\
& + k_5K_1\Big(1 + p^2\Big[3\cos^2\frac{\theta}{2} - 2\sin^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) \\
& + k_1K_6\Big(3 + p^2\Big[2 + \sin^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) + k_6K_1\Big(3 + p^2\Big[2 + \cos^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) \\
& - k_2K_5p^2\sin^2\frac{\theta}{2}\Big(1 + 2p^2\sin^2\frac{\theta}{2}\Big) - k_5K_2p^2\cos^2\frac{\theta}{2}\Big(1 + 2p^2\cos^2\frac{\theta}{2}\Big) \\
& - k_2K_6p^2\cos^2\frac{\theta}{2}\Big(1 - 2p^2\sin^2\frac{\theta}{2}\Big) - k_6K_2p^2\cos^2\frac{\theta}{2}\Big(1 - 2p^2\cos^2\frac{\theta}{2}\Big) \\
& - k_5K_6\Big(3 + 4p^2\Big[1 + \cos^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big) - k_6K_5\Big(3 + 4p_2\Big[1 + 4\sin^2\frac{\theta}{2}\Big]\Big)\Big]\Big\}
\end{aligned}
$$

Les coefficients k_i avec les diverses modifications faites (en particulier $g_V = g_{PV} = 0$) sont :

$$
(\text{V-18}) \quad \begin{cases}
k_1 = \dfrac{a_S f_S^2}{q^2 + m_S^2} \qquad k_3 = 0 \qquad k_5 = -\dfrac{a_V f_V'^2}{q^2 + m_V^2} \\[2ex]
k_2 = -\dfrac{a_{PS} f_{PS}^2}{q^2 + m_{PS}^2} - 4\dfrac{a_{PV}}{q^2 + m_{PV}^2}\dfrac{f_{PV}^2}{m_{PV}^2} \qquad k_4 = 0 \qquad k_6 = -\dfrac{a_{PV} f_{PV}^2}{q^2 + m_{PV}^2}
\end{cases}
$$

les K_i s'en déduisant comme d'habitude en remplaçant a_X par b_X, q par Q. Dans le système du centre de gravité $q^2 = 4p^2 \sin^2\frac{\theta}{2}$, $Q^2 = 4p^2\cos^2\frac{\theta}{2}$.

33 Cas de champs isolés. Importance des corrections radiatives. — Une première application de la formule générale (V-17) sera de nous donner les valeurs des sections efficaces en fonction du type de champ. Il suffit de garder les coefficients k, K correspondant à un type de méson donné. On trouve :

Champ scalaire (coefficients k_1, K_1) :

$$(\text{V-19}) \quad \frac{dQ_S}{d\Omega} = \frac{f_S^4}{4\pi^2 E^2} \left\{ a_S^2 \frac{1+2p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}{(q^2+m_S^2)^2} + b_S^2 \frac{1+2p^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}}{(Q^2+m_S^2)^2} - a_S b_S \frac{1+2p^2}{(q^2+m_S^2)(Q^2+m_S^2)} \right\}$$

Champ pseudoscalaire (coefficients k_2, K_2) :

$$(\text{V-20}) \quad \begin{cases} \dfrac{dQ_{PS}}{d\Omega} = p^4 \dfrac{f'^4_{PS}}{4\pi^2 E^2} \\ \left\{ a_{PS}^2 \dfrac{\sin^4 \frac{\theta}{2}}{(q^2+m_{PS}^2)^2} + b_{PS}^2 \dfrac{\cos^2 \frac{\theta}{2}}{(Q^2+m_{PS}^2)^2} + a_{PS} b_{PS} \dfrac{\sin^2 \frac{\theta}{2} . \cos^2 \frac{\theta}{2}}{(q^2+m_{PS}^2)(Q^2+m_{PS}^2)} \right\} \end{cases}$$

Champ vectoriel (coefficients k_5, K_5) :

$$(\text{V-21}) \quad \frac{dQ_V}{d\Omega} = \frac{f'^4_V}{4\pi^2 E^2} \left\{ a_V^2 \frac{1+4p^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}}{(q^2+m_V^2)^2} + b_V^2 \frac{1+4p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}{(Q^2+m_V^2)^2} - a_V b_V \frac{1}{(q^2+m_V^2)(Q^2+m_V^2)} \right\}$$

Champ pseudovectoriel (coefficients k_2, k_6, K_2, K_6) :

$$(\text{V-22}) \quad \begin{cases} \dfrac{dQ_{PV}}{d\Omega} = \dfrac{f_{PV}^4}{4\pi^2 E^2} \left\{ \dfrac{a_{PV}^2}{(q^2 + m_{PV}^2)^2} \left[\left(1 + 4 \dfrac{p^2}{m_{PV}^2} \sin^2 \dfrac{\theta}{2}\right)^2 + 2(1 + 2p^2) \right] \right. \\ + \dfrac{b_{PV}^2}{(Q^2 + m_{PV}^2)^2} \left[\left(1 + 4 \dfrac{p^2}{m_{PV}^2} \cos^2 \dfrac{\theta}{2}\right)^2 + 2(1 + 2p^2) \right] \\ + \dfrac{a_{PV} . b_{PV}}{(q^2+m^2)(Q^2+m^2)} \left[3 + 4p^2 + 4 \dfrac{p^2}{m_{PV}^2} \left(1 - 2p^2 \left(\sin^4 \dfrac{\theta}{2} + \cos^4 \dfrac{\theta}{2}\right)\right) \right. \\ \left. \left. + 16 \dfrac{p^4}{m_{PV}^4} \sin^4 \dfrac{\theta}{2} . \cos^4 \dfrac{\theta}{2} \right] \right\} \end{cases}$$

Les formules (V-19, 20) relatives aux champs scalaire et pseudoscalaire ont déjà été données par Jean et Prentki (72), en utilisant directement la méthode de Schwinger. Nous les complétons ici par celles se rapportant aux champs mésiques de spin 1.

Il est intéressant de noter qu'à partir de (V-21) on peut obtenir la formule de diffusion de deux corpuscules chargés électriquement, comme cas particulier de l'interaction de deux protons couplés à un champ vectoriel neutre de masse nulle. On fera dans (V-21) $m_V = 0$ et $a = b = 1$ d'après le tableau du § 32, tandis qu'on substituera à la constante f la charge de l'électron e :

$$(\text{V-23}) \quad \frac{dQ}{d\Omega} = \frac{(1 + 4p^2)e^4}{4^3 \pi^2 E^2 p^4} \left(\frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\theta}{2}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2} . \cos^2 \frac{\theta}{2}} \right)$$

Cette formule, à des termes d'ordre supérieur près, est celle donnée par Möller (73) quand on a fait apparaître explicitement les termes d'échange (74). Cette remarque nous permettra de tenir compte des

effets électromagnétiques (pour des nucléons de vitesse modérée) lors des collisions PP : il suffira d'adjoindre aux champs mésiques utilisés un champ vectoriel neutre, avec $m_V = 0$ et de constante de couplage e.

Les sections efficaces (V-19 à 22) pour des champs isolés sont d'aspect identique sauf pour le cas pseudoscalaire où un facteur p^4 intervient. Au point de vue ordre de grandeur, il résulte qu'à constantes de couplages égales, la section efficace dQ_{PS} est beaucoup plus petite que celle des autres champs. Inversement, pour rendre compte des sections efficaces expérimentales, il devient nécessaire de prendre une constante de couplage plus grande pour le champ pseudoscalaire que pour les autres champs.

Cette valeur élevée de la constante de couplage a une incidence directe sur les corrections radiatives, comme le montre le raisonnement suivant : la probabilité de transition que nous avons calculée au second ordre près est $P \sim |S_2|^2$. Si l'on avait tenu compte des corrections radiatives par le terme S_4 de la matrice S on aurait eu $P' \sim |S_2 + S_4|^2 < (|S_2| + |S_4|)^2$. Le rapport de ces deux probabilités est :

$$\frac{P'}{P} < \frac{(|S_2| + |S_4|)^2}{|S_2|^2}. \qquad \text{(V-24)}$$

Si nous supposons, comme nous l'avons fait au § 23, que S_4 est rendu fini par un procédé *ad hoc*, il vient : $\frac{P'}{P} < \left(1 + \frac{|S_4|}{|S_2|}\right)^2$ expression qui ne dépend que du rapport $|S_4| / |S_2|$ et que l'on peut encore écrire :

$$\frac{P'}{P} < (1 + f^2 A)^2 \qquad \text{(V-25)}$$

où A est indépendant de la constante de couplage f relative au type de méson choisi. On voit ainsi que l'erreur maximum que l'on peut faire en négligeant les corrections radiatives croît sensiblement comme f^2 : elle sera beaucoup plus grande pour le champ PS que pour les autres champs. C'est ce que confirme le calcul détaillé de A, qui a été fait dans le cas de mésons chargés de spin 0 (75) : pour le méson pseudoscalaire, les corrections radiatives l'emportent sur les termes S_2, tandis que pour le champ scalaire elles sont négligeables. Il en résulte que l'approximation de Born est pleinement justifiée pour le champ mésique scalaire et inacceptable pour le cas pseudoscalaire. Pour des mésons de spin 1, on n'a pas de valeur pour A, mais les constantes de couplage étant du même ordre que celle du champ scalaire, il est raisonnable d'admettre que les corrections radiatives jouent peu et de conserver l'approximation de Born.

L'importance des termes d'ordre supérieur de S peut être examinée aussi d'un point de vue plus physique, car elle est liée à la masse des mésons mis en jeu. En effet, la théorie quantique des champs dits « locaux » que nous suivons ici est basée sur l'hypothèse de parti-

cules-sources ponctuelles. On sait, d'autre part, que si m est la masse des mésons susceptibles d'intervenir dans les interactions, la portée des forces correspondantes est proportionnelle à m^{-1}. Dans le cas de l'électromagnétisme où la théorie des champs a remporté ses plus beaux succès l'hypothèse fondamentale est légitime puisque la portée des forces est infinie. Au contraire, pour un méson π la portée est de $1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm (et pour un méson τ de $0{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm). Or, le rayon du nucléon est de l'ordre de $0{,}2 \cdot 10^{-13}$ (1) cm et on voit que l'hypothèse de sources ponctuelles est assez bien fondée pour des mésons π et moins bonne pour les mésons τ. On peut donc dire que la théorie des champs locaux est satisfaisante pour le problème que nous traitons si nous nous bornons à des mésons de masse peu élevée, nettement inférieure à celle du nucléon.

Nous pouvons résumer ce qui précède en disant que la méthode de calcul suivie ici est valide :

1° pour des champs mésiques dont la particule associée n'est pas trop lourde vis-à-vis du nucléon ;

2° certainement pour le champ scalaire ;

très probablement pour les champs à spin 1 ;

certainement pas pour le champ pseudoscalaire, en raison de l'importance des effets d'ordre supérieur.

34. Comparaison avec les résultats expérimentaux. Champs isolés. — La comparaison des formules (V-19 à 22) se fera pour des énergies de nucléons incidents de 90 Mv (système du laboratoire). On admettra de plus que les particules dites π contribuent seules aux forces nucléaires.

On a alors numériquement : $m^2 = 2{,}21 \cdot 10^{-2}$ et à 90 Mv, dans le système du centre de gravité $p^2 = 4{,}80 \cdot 10^{-2}$.

On calculera d'abord $\rho = dQ\,(180°)/dQ\,(0°)$ pour la valeur de p^2 précédente et on la comparera à la valeur expérimentale 1,20 (§ 4). Le tableau-ci-dessous donne les valeurs de ρ pour les différents types de champs mésiques et suivant leur caractère de charge :

Type de champ	Champs		
	chargés	neutres	symétriques
Scalaire	89	0,01	3,5
Pseudoscalaire	0	∞	0,25
Vectoriel	116	0,01	3,5
Pseudovectoriel	1,02	0,98	3,6

(1) *N. F.*, 23.

Ainsi, en dehors du champ pseudoscalaire où aucune conclusion n'est permise mais où nous donnons ρ à titre de comparaison, aucun champ scalaire ou de spin 1 ne peut rendre compte du facteur d'asymétrie expérimental. La valeur la plus acceptable est fournie par le champ pseudovectoriel chargé ; les théories symétriques donnent en moyenne des résultats trois fois trop grands.

On jugera mieux de la portée de ces conclusions en les comparant à celles que donnait Kemmer par une méthode non relativiste (cf. § 13). Cet auteur montrait que le champ vectoriel était seul acceptable pour rendre compte des divers états du deutéron. Mais nous avons mis en évidence que l'approximation quasi statique qui est à la base des calculs de Kemmer influence considérablement les résultats obtenus. C'est ce qu'on voit ici, par une méthode exacte relativement aux vitesses et qui nous conduit à rejeter aussi le cas du champ vectoriel.

35. Mélanges de champs mésiques. — On se trouve ainsi ramené à utiliser des mélanges de champs mésiques pour rendre compte des données expérimentales. En nous bornant à des champs scalaires, vectoriels ou pseudovectoriels, chargés, neutres ou symétriques, ce qui fait 12 types de champs différents, il existe 66 façons de les combiner deux à deux. Nous choisirons entre les mélanges binaires possibles en sachant que :

1° les expériences sur les collisions inélastiques nucléons-noyaux montrent que les mésons liés aux noyaux (mésons π) ont des masses de 276 pour les corpuscules chargés et de 270 pour les particules neutres, en prenant la masse de l'électron comme unité ;

2° les mésons neutres sont à spin 0 (§ 16).

Nous couplerons alors un champ scalaire neutre avec $m_0^2 = 2,16.10^{-2}$ et un champ chargé ou symétrique, scalaire, vectoriel ou pseudovectoriel tel que $m_C^2 = 2,25.10^{-2}$. La seule inconnue qui figure dans les rapports ρ et Λ du § 4 est le quotient des constantes de couplage f_0 pour les mésons neutres et f_C pour les autres mésons. Grâce à ρ nous déterminerons le rapport f_C/f_0 puis nous porterons la valeur trouvée dans Λ que nous comparerons à la valeur expérimentale.

Donnons sur l'exemple d'un mélange de champs scalaires neutre et vectoriel chargés le principe de la méthode. On obtiendra la section efficace de diffusion dQ dans ce cas en ne conservant que les coefficients k_1 et K_5 dans la formule générale (V-17). dQ est la somme des sections efficaces différentielles relatives aux champs scalaire et vectoriel isolés, dQ^s et dQ^v et d'un terme correctif dQ' :

$$dQ = dQ^s + dQ^v + dQ'.$$

dQ^s est donné en (V-19) où l'on introduira les paramètres f_0 et m_0. De même en portant f_C et m_C dans (V-21) on aura dQ^v. Quant à dQ', il s'écrit :

$$dQ' = -\frac{a_s b_v}{32\pi^2 E^2} f_0^2 f_C^2 \frac{3+4p^2}{(q^2+m_0^2)(Q^2+m_C^2)}.$$

Un calcul numérique simple donne ρ et Λ en fonction du rapport $\xi = f_C/f_0$:

$$\rho = \frac{0,4\xi^2 \mp 0,66\xi + 0,02}{0\,09\xi^2 \mp 0,69\xi + 2,15}.$$

(V-26) $$\Lambda = \frac{9,4\xi^2 \mp 0.66\xi + 0.02}{0,3\xi^2 \mp 0,23\xi + 0,08}$$

les deux signes différents se rapportent aux deux types de mésons neutres possibles, c'est-à-dire $a_s = \pm 1$. On égale ρ à la valeur expérimentale 1, 2 d'où l'on tire :

$$\xi = \begin{cases} 0,52 & a_s = +1 \\ 0,53 & a_s = -1 \end{cases}$$

Portant enfin dans (V-26), il vient :

$$\Lambda = \begin{cases} 53 & a_s = +1 \\ 11 & a_s = -1 \end{cases}$$

tandis que la valeur expérimentale est $\Lambda = 3,7$ (cf. 1-3).

En répétant ce raisonnement pour les différents mélanges binaires possibles, on peut dresser le tableau suivant où l'on donne les valeurs de Λ :

Champs → ↓		S chargé	S symétrique	V chargé	V symétrique	PV chargé	PV symétrique
S neutre	$a_s = +1$	imposs.	11	53	80	17	231
	$a_s = -1$	imposs.	11	11	1,2	5	12

Ce tableau nous montre que les mélanges binaires essayés sont inacceptables soit parce qu'ils conduisent à des trinômes en ξ dérivés de (V-26) sans racines réelles, comme pour la combinaison de mésons scalaires chargés et neutres, soit parce que les valeurs de Λ obtenues sont trop différentes de la valeur expérimentale 3,7.

Il est permis bien entendu de combiner plus de deux champs entre eux, mais alors on disposera d'un arbitraire tel que le problème perd

tout intérêt : on pourra en général rendre compte des valeurs de ρ et Λ et pour apprécier la validité du mélange choisi, il faudra considérer un autre phénomène, comme la variation de la section efficace totale de diffusion avec l'énergie des nucléons.

36. Autres méthodes de comparaison. — Quand on ne connaissait que l'existence et la masse des mésons π chargés, Marty et Prentki (49, 50) avaient proposé un procédé d'étude des champs mésiques, analogue au précédent, mais plus général. On associait à un champ de mésons π chargés de masse connue, un champ mésique neutre à masse arbitraire m'. On dispose de cette façon de trois paramètres : les deux constantes de couplages et m'. Cette méthode appliquée au cas de combinaisons de champs de spin zéro, couplés deux à deux, permet de rejeter tout mélange de champs chargés ou symétriques dont le méson associé a une masse égale à celle du méson π et de champs neutres à caractéristiques arbitraires. Cette conclusion générale doit être restreinte maintenant à des mésons scalaires, car l'étude que nous avons faite sur les corrections radiatives nous a montré que la méthode de Born est inapplicable au champ pseudoscalaire.

Il peut être avantageux aussi pour confronter les résultats de l'expérience aux prévisions théoriques d'utiliser les sections efficaces totales de diffusion NP dont la variation est inversement proportionnelle à l'énergie cinétique de la particule incidente, ou encore de comparer entre elles les distributions angulaires NP et PP. Tous ces procédés sont équivalents à celui qui a été employé ici et nous ne nous y attarderons pas.

37. Conclusion. — Les conclusions que l'on peut tirer de ce travail sont de deux ordres. D'une part, d'un point de vue expérimental, on voit que les collisions entre nucléons à grande énergie forment un moyen extrêmement commode pour analyser toute théorie des forces nucléaires. Il suffit d'avoir avec une bonne précision la distribution angulaire de collisions NP par exemple pour décider de façon rapide de la valeur d'une théorie, dans un domaine où les effets relativistes commencent à jouer.

Sur le plan théorique, l'étude de l'importance des corrections radiatives nous a conduit à laisser de côté le cas du champ pseudoscalaire, qui avait été préconisé par de nombreux auteurs pour expliquer les forces nucléaires (39, 48). Pour les autres champs usuels, où nous pouvons appliquer la méthode de Born, on n'arrive à aucun résultat satisfaisant, contrairement à ce que prévoient les théories non relativistes, qu'il s'agisse de champs isolés ou de mélanges. Doit-on en conclure qu'une théorie mésique des forces nucléaires est impossible ? A notre avis non. Il convient en effet de noter que tout le travail qui

précède est basé sur la théorie des champs dits « locaux » qui on l'a vu n'est guère satisfaisante pour les mésons lourds, en raison de la faible différence qui existe entre le rayon des nucléons et la portée des forces correspondant à ces derniers. De plus nous manquons de données expérimentales sur le rôle des mésons lourds dans les interactions nucléaires.

Il convient donc de suivre avec intérêt toute théorie nouvelle où l'on cherchera à éviter l'emploi de sources ponctuelles et de rechercher si dans le cadre même du formalisme des champs locaux, il n'existe pas une méthode d'approximation meilleure que celle de Born. Parallèlement, toute donnée expérimentale nouvelle sur les mésons lourds contribuera à diminuer l'arbitraire dans le choix théorique de types de champs.

CHAPITRE VI

CONCLUSION GÉNÉRALE. RÉSUMÉ

Ce travail contribue à montrer quels progrès les théories explicitement covariantes des champs constituent par rapport aux méthodes usuelles. Laissant de côté les simplifications pratiques dans les calculs sur lesquelles nous ne nous sommes pas étendus, il devient possible de tenir compte de façon automatique des effets relativistes. Ceci nous a permis de reprendre le problème des théories mésiques des forces nucléaires en nous libérant de l'hypothèse quasi statique, qui influence comme nous l'avons démontré au chapitre III, de façon très importante les conclusions auxquelles on arrive. Nous avons aussi indiqué (chapitre premier) que les processus de collision nucléon-nucléon étaient d'un emploi préférable aux données sur les états stationnaires du deutéron pour juger de la valeur d'une théorie.

Nous calculons donc la matrice de diffusion élastique de deux nucléons, de façon manifestement covariante avec l'approximation de Born. Chemin faisant (chapitre IV), nous donnons un mode de déduction de la représentation d'interaction à partir de celle de Heisenberg, qui est général et qui nous semble la voie la plus naturelle pour définir l'équation de Tomonaga-Schwinger. Après avoir calculé (chapitre V) les sections efficaces de diffusion, nous sommes en mesure de discuter l'approximation de Born utilisée et de comparer les résultats expérimentaux aux données théoriques pour les champs scalaire, vectoriel et pseudovectoriel. Aucun de ceux-ci ou de leurs mélanges deux à deux ne peut rendre compte à la fois des distributions angulaires dans les chocs NP à 90 Mv, ni de la création de mésons π chargés ou neutres. Le champ pseudoscalaire doit être étudié par des méthodes différentes en raison de l'importance des corrections radiatives dans ce cas.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Hadley, E. Kelly, C. Leith, E. Segré, C. Wiegand, H. York. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 351.
(2) K. Brueckner, W. Hartsough, E. Hayward, W. M. Powell. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 555.
(3) R. S. Christian, W. Hart. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 441.
(4) E. Segré. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, supp. III, 197.
(4 *bis*) C. Wiegand, O. Chamberlain. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 326.
(5) E. Kelly, C. Leith, C. Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 589.
(5 *bis*) E. Kelly, C. Leith, E. Segré, C. Wiegand. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 98.
(6) L. J. Cook, E. N. Mc Millan, J. M. Peterson, D. C. Sewell. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1264.
(7) R. R. Wilson, E. J. Lofgren, J. R. Richardson, B. T. Wright, R. S. Shankland. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1131.
(8) H. R. Crane. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 278.
(9) E. Gardner, C. M. G. Lattès. — *Science*, 1948, **107**, 270.
(10) C. M. G. Lattès, G. P. S. Occhialini, C. F. Powell. — *Nature*, 1947, **160**, 453, 486.
(11) A. S. Bishop. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1468.
(12) F. M. Smith, E. Gardner, H. Bradner. — *Phys. Rev.*, 1950. **77**, 362.
(13) F. M. Smith, W. H. Barkas, A. S. Bishop, H. et E. Bradner. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 86.
(14) J. R. Richardson. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1720.
(15) E. A. Martinelli. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 589.
(16) R. J. Bjorklund, W. E. Crandall, B. J. Moyer, H. F. York. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 213.
(17) W. K. H. Panofsky, H. F. York. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 89.
(18) R. E. Marshak, A. S. Whitman. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1950, **25**, 29.
(19) R. Brode. — *Phys. Rev.*, 1949, **71**, 37.
G. B. Jdanov. — *Usp. Fiz. Nauk.*, 1949, [4], **29**, 512.
(20) M. Conversi, E. Pancini, O. Piccioni. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 209.
(21) J. C. Fletcher, H. K. Forster. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 204.
(22) E. P. Hincks, B. Pontecorvo. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1122.
(23) O. Piccioni. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1754.
(24) N. Nereson. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 565.
(25) L. Leprince-Ringuet, M. Lhéritier. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1944, **219**, 618.
(26) R. Brown, U. Camerini, P. H. Fowler, H. Muirhead, C. F. Powell, D. M. Ritson. — *Nature*, 1949, **163**, 82.
(27) G. D. Rochester, C. C. Butler. — *Nature*, 1947, **160**, 855.
A. J. Seriff, R. B. Leighton, C. Hsiao, E. W. Cowan, C. D. Anderson. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 290.
N. Wagner, D. Cooper. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 449.
L. Leprince-Ringuet, C. Peyrou. — *J. de Phys.* et *le Rad.*, 1950, **11**, 243.
(28) N. Kemmer. — *Helv. Phys. Acta*, 1937, **10**, 47.
(29) J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 135.

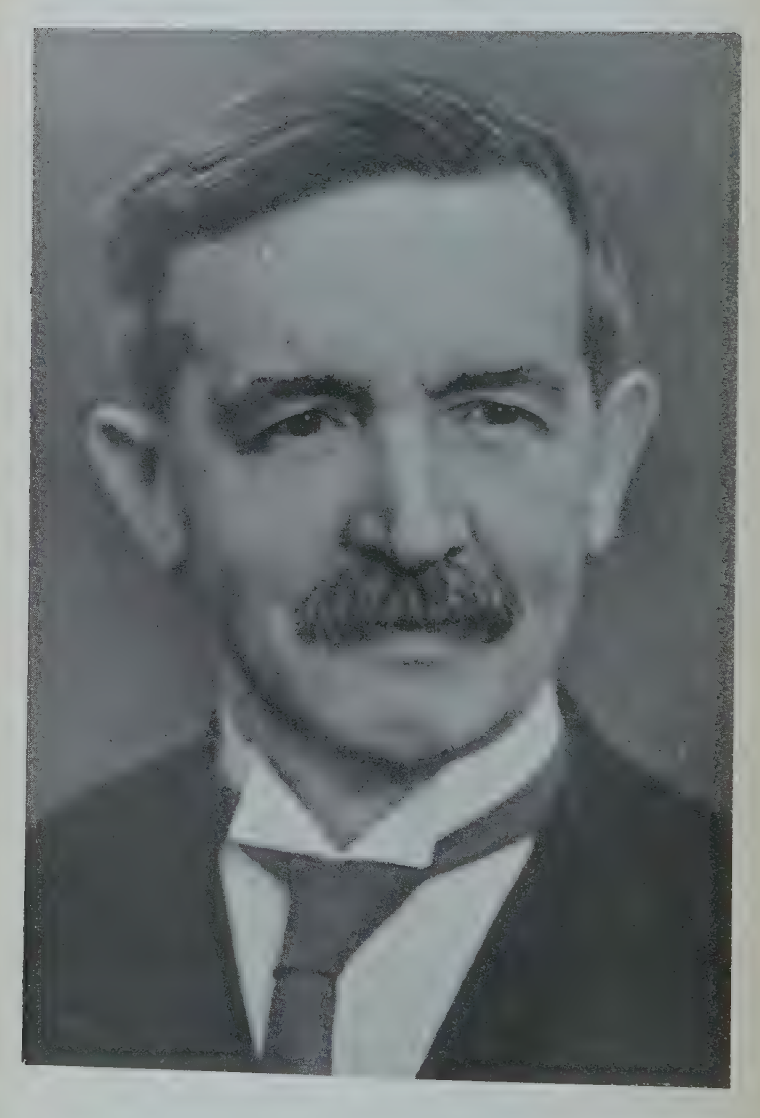
(30) W. Rarita, J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 556.
(31) M. Demeur. — *Physica*, 1950, **16**, 353.
(32) J. Ashkin, T. Y. Wu. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 973.
(33) N. Kemmer. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 384.
(34) N. Kemmer. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **166**, 127.
(35) C. Möller, L. Rosenfeld. — *D. Kgl. Vid. Selsk*, 1940, **17**, nº 8.
(36) H. Bethe. — *Phys. Rev.*, 1936, **55**, 126.
(37) N. Hu. — *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 339.
(38) G. Araki. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1101 et 1262 ; *Prog. Theor. Phys.*, 1949, **4**, 193.
(39) L. van Hove. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1519.
(40) F. J. Dyson. — *Phys. Rev.*, 1945, **72**, 929.
(41) K. J. Le Couteur, L. Rosenfeld. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 151.
(42) C. Marty. — *Nature*, 1950, **165**, 361.
(43) J. Leite-Lopes. — *An. Ac. Brésil Sc.*, 1945, **17**, 273.
(44) E. Marshak. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1101.
(45) W. Pauli. — *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1936, **6**, 109.
(46) S. Hjalmars. — *Ark. för Fys.*, 1949, **1**, nº 3.
O. Brulin. — *Ark. för Fys.*, 1949, **1**, nºs 4-5.
(47) C. N. Yang. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 242.
(48) H. Yukawa. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 474.
(49) C. Marty, J. Prentki. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1950, **230**, 54.
(50) C. Marty. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1508.
(51) A. E. Taylor, T. G. Pickavance, J. M. Cassells, T. C. Randle. — *Nature*, 1950, **165**, 967.
(52) P. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **169**, 102.
(53) S. I. Tomonaga. — *Prog. Theor. Phys.*, 1946, **1**, 27.
(54) J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1439.
(55) W. Heisenberg. — *Zeit. für Phys.*, 1943, **120**, 513, 673.
(56) C. Möller. — *D. Kgl. Danske Vid. Selsk.*, 1945, **23**, nº 1.
(57) R. P. Feynman. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749.
(58) E. C. G. Stuckelberg. — *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, 221. Voir aussi D. Rivier (66).
(59) R. P. Feynman. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 769.
(60) F. J. Dyson. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 486.
(61) P. T. Matthews. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 684.
(62) W. Heisenberg et W. Pauli. — *Zeit. für Phys.*, 1929, **56**, 1.
(63) W. Pauli. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 203.
(64) A. Houriet, A. Kind. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 319.
(65) P. T. Matthews. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1657.
(66) D. Rivier. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 266.
(67) K. M. Case. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 14.
(68) E. J. Kelly. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 399.
(69) P. T. Matthews. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1254 ; Koba. *Prog. Theor. Phys.*, 1950, **5**, 139.
(70) E. C. G. Stuckelberg. — *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, 225.
(71) W. Pauli. — *Colloque de Physique théorique*, Paris, 1950.
(72) M. Jean, J. Prentki. — *Journ. de Phys.*, 1950, **11**, 33.
(73) C. Möller. — *Annalen. der Phys.*, 1932, **14**, 531.
(74) E. J. Williams. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **128**, 452.

(75) K. M. Watson, J. V. Lepore. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1157.
K. A. Brueckner, K. M. Watson. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 495.
(76) H. Aoki. — *Proc. Jap.*, 1939, **21**, 232.
(77) M. Ageno, E. Amaldi, D. Bocciarelli, G. Trabacchi. — *Nuov. Cim.*, 1943, **1**, 253.
(78) Cl. Bailey, W. E. Bennett, T. Bergstralh, R. G. Nuckolls, H. T. Richards et J. H. Williams. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 583.
(79) E. Bretscher, E. B. Martin. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 15.
(80) W. K. H. Panofsky, F. L. Fillmore. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 57.
(81) B. Cork, L. Johnston, C. Richman. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 71.
(82) O. Chamberlain, C. Weigand. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 81.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1304, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2443. — 10-1951.

Annales de Physique
12e Série, t. 6 (Novembre-Décembre 1951).



Cliché Harcourt

AIMÉ COTTON
(1869-1951)

Aimé COTTON

Le 16 avril dernier, dans sa petite maison de Sèvres, s'éteignait Aimé Cotton après soixante années uniquement consacrées au développement de la physique. Le nom et l'œuvre d'Aimé Cotton sont universellement connus du monde savant ; de nombreux physiciens français lui doivent leur formation scientifique et morale, leur goût pour la recherche et le culte de la vérité scientifique. A l'Académie des Sciences les avis qu'il donnait d'une voix douce étaient toujours des mieux écoutés.

Pendant plus de vingt-cinq ans il a fait partie de la Direction scientifique des *Annales* à laquelle l'avaient appelé Marcel Brillouin et Jean Perrin en 1924 et il a contribué, par un choix judicieux des mémoires que lui présentaient les jeunes auteurs, à faire de notre revue l'une des plus importantes publications scientifiques françaises. Nous voulons pieusement conserver son souvenir.

Tour à tour professeur à Toulouse à la fin du siècle dernier, puis à l'Ecole normale pendant vingt ans, à la Sorbonne entre les deux guerres et directeur du laboratoire de Bellevue il a inspiré de nombreuses recherches dont les résultats sont aujourd'hui classiques et n'a jamais rien laissé passer qui fut incorrect ou médiocre.

Mais il a accompli lui-même une œuvre scientifique plus belle que toutes celles qu'il a inspirées, et qui le place parmi les plus grands physiciens de notre temps. C'est une joie de l'esprit de lire les mémoires qu'il a publiés dans les *Annales* et que consultent toujours nos élèves.

Aimé Cotton est à l'origine du développement considérable de la physique moléculaire et cela, parce qu'il a su appliquer aux problèmes de la structure et de la symétrie des molécules les plus puissants instruments de l'électromagnétisme et les méthodes les plus raffinées de l'optique. Parti d'une étude de la polarisation rotatoire de la lumière dans les liquides dont les molécules ne sont pas superposables à l'image qu'en donnerait un miroir-plan, il a découvert, lorsque ces liquides sont colorés, que les deux vibrations circulaires droite et gauche de Fresnel sont inégalement absorbées et que la variation du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde présente des anomalies à travers certaines bandes d'absorption. Ce dichroïsme

circulaire constitue aujourd'hui un précieux moyen d'investigation des configurations électroniques dans les molécules.

Un tel succès dans l'étude de la polarisation rotatoire naturelle poussait Cotton à chercher, dans les liquides colorés plongés dans un champ magnétique, un dichroïsme rotatoire magnétique : il ne l'a rencontré que beaucoup plus tard mais, possédant un puissant électro-aimant, il a, avec Pierre Weiss, approfondi l'étude du phénomène de Zeeman récemment découvert et il en a tiré la première mesure correcte du rapport entre la charge et la masse d'un électron. Son petit livre sur l'effet Zeeman date de cette époque préquantique ; on y trouve l'essentiel de la technique ainsi que la théorie de Lorentz qui a été le point de départ de nos conceptions actuelles.

Cotton était près d'abandonner la physique moléculaire pour l'électronique lorsque des recherches sur les particules ultramicroscopiques en collaboration avec Henri Mouton le ramènent au point de départ. Ses premières études sur ce sujet sont résumées dans l'ouvrage classique sur les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques où il décrit un dispositif très simple qui lui permet une observation facile.

A l'ultramicroscope les particules, vivement éclairées sur un fond noir, apparaissent un peu comme des étoiles. Plus ou moins brillantes, agitées de mouvements plus ou moins vifs, elles n'ont ni forme, ni structure. Pour les mieux connaître, Cotton a imaginé de placer la solution colloïdale dans un champ magnétique et d'analyser les divers phénomènes observables dans le champ. Telles sont les origines de ses recherches sur la biréfringence, le pouvoir rotatoire et le dichroïsme magnétique de l'hydroxyde de fer colloïdal. Tout s'explique si l'on admet une orientation des particules suivant des lignes de force, plus ou moins gênée par l'agitation thermique, mais analogue à celle que prendrait un gros cristal. Puisque les particules s'orientent, c'est qu'elles sont anisotropes au point de vue magnétique, et c'est parce qu'elles possèdent en outre une anisotropie optique que le liquide devient biréfringent. Pour établir solidement la théorie de l'orientation des particules, Cotton a alors réalisé une de ces belles expériences dont il avait le secret : ajoutant de la gélatine à la solution pendant qu'elle est soumise à l'action du champ, il immobilise les particules et il constate que la gelée reste aimantée hors du champ.

A. Cotton a eu l'occasion, au cours de ces recherches, de beaucoup perfectionner les mesures polarimétriques pour la détermination des deux inconnues qui définissent une vibration elliptique (amélioration des sources de lumière et des procédés d'observation par un emploi correct des lames cristallines). Si son laboratoire de la Sorbonne fournit aujourd'hui des lames quart d'onde et demi-onde un

peu partout en France et à l'étranger, c'est qu'une de ses élèves y applique strictement les méthodes qu'il nous a autrefois enseignées.

L'étude des particules colloïdales a été pour lui un excellent entraînement pour aborder avec succès les problèmes moléculaires. Il ne s'agit plus de brillantes étoiles perceptibles isolément à l'ultramicroscope ; ce qu'on appelle un liquide pur est un grouillement de molécules cent mille fois plus petites que les grains sur lesquels portaient jusque-là ses expériences.

Cependant l'observation du mouvement brownien des particules colloïdales avait déjà permis à Jean Perrin de dénombrer les molécules qui, malgré leur faible masse, arrivent à bousculer, au hasard des chocs, des masses beaucoup plus grosses. Mais il s'agit d'un autre problème : ces molécules, malgré l'agitation thermique, ne serait-il pas possible de les orienter dans un champ et de déceler cette orientation ?

C'est ainsi qu'A. Cotton est parvenu à mettre en évidence, avec Henri Mouton, la biréfringence magnétique des liquides purs dont Kerr avait découvert en 1875 la biréfringence électrique. Il a d'ailleurs repris lui-même l'étude de l'effet Kerr et pendant six ans il a multiplié les expériences dans le champ électrique comme dans le champ magnétique. Faisant varier l'intensité des champs, la température, la longueur d'onde, il a définitivement prouvé la réalité d'une orientation des molécules, conséquence de leur anisotropie.

L'orientation des molécules dans un champ nous paraît naturelle aujourd'hui ; mais pour comprendre la grande portée des travaux de Cotton il faut se rappeler qu'à l'époque où il les a entrepris d'autres hypothèses avaient cours et paraissaient plausibles. Paul Langevin lui-même, qui venait de publier son beau mémoire, aujourd'hui classique, sur la théorie cinétique du magnétisme, n'avait pas prévu l'orientation des molécules diamagnétiques qu'ont révélée les expériences de Cotton.

Le terrain de recherches que Cotton nous a ouvert s'est considérablement étendu depuis une trentaine d'années. Longtemps en effet les physiciens n'avaient eu, sur la symétrie moléculaire, que les renseignements plutôt négatifs que donnait le pouvoir rotatoire ; il a été le premier à envisager le problème dans toute sa généralité et a mis à notre disposition un premier moyen de l'aborder en faisant agir simultanément sur les molécules un champ électrique et un champ magnétique.

L'importance de ces découvertes ne nous fait pas oublier que Cotton a poursuivi bien d'autres recherches dans tous les domaines de la physique, curieux de tout ce qui tombe sous le sens, riche d'idées neuves, toujours prêt à réaliser le contrôle expérimental, à perfectionner les méthodes et les instruments. Je ne citerai que sa balance

pour la mesure précise des champs magnétiques, décrite dans tous les manuels de physique.

Mais je m'en voudrais de ne pas parler d'une de ses plus belles réussites : la construction du grand électro-aimant de Bellevue. Cotton avait reconnu que les études sur le magnétisme exigeaient une augmentation non seulement de l'intensité du champ, mais aussi du volume dans lequel il est utilisable. Après avoir discuté les diverses solutions du problème, il présente à l'Université de Paris et à l'Académie des Sciences un projet définitif pour la réalisation duquel 50 000 francs sont mis en réserve! Il avait agi avec une rare ténacité et ses efforts pour aboutir n'ont pas été vains : il serait difficile d'énumérer tous les travailleurs qui l'utilisent depuis vingt ans et tous les services qu'il a rendus à la science.

Mais, si l'on obtient facilement des champs intenses avec un électro-aimant, il faut, pour alimenter le courant dans les bobines, consentir à une grande dépense d'énergie et d'autre part l'intensité du champ, qu'il faudrait maintenir rigoureusement constante pour des mesures précises, suit les variations inévitables du courant inducteur. Cotton a alors aidé activement à la réalisation du projet, présenté par M. Rosenblum, de ce gros aimant permanent dont je ne crois pas que l'équivalent existe ailleurs ; le laboratoire de Bellevue, avec ces deux puissants instruments, est un centre de recherches unique au monde.

Revenant sur le passé, rappellerai-je le rôle de Cotton dans la défense nationale pendant la première guerre mondiale? En 1914, dans les laboratoires vidés par la mobilisation générale, il installe de nouvelles équipes et plusieurs de ses élèves partent pour le front avec ses appareils de repérage. Ces appareils sont des chefs-d'œuvre : la possibilité de mesurer de très courtes durées avec un fluxmètre permettait l'emploi de bases courtes pour déterminer la direction d'une onde sonore et il mettait à la disposition des sections de repérage par le son un matériel léger, facile à déplacer, un véritable matériel de campagne.

Enfin je ne peux m'empêcher de rappeler l'émotion des étudiants lorsque, en novembre 1941, je faisais mon premier cours dans la chaire où j'avais l'honneur de succéder à mon maître Aimé Cotton : ils avaient appris que le savant au grand cœur, dont j'évoquais — comme je le fais aujourd'hui — l'œuvre scientifique, était alors odieusement détenu à Fresnes par les Allemands.

La grande bonté et l'activité souriante du maître disparu resteront longtemps dans notre mémoire.

J. Cabannes.

RÉFRACTION DES SOLIDES. MESURES AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par Marc BARBARON

Attaché de Recherches au Laboratoire des Basses Températures et du Grand Electro-Aimant de Bellevue (1).

SOMMAIRE. — On envisage les divers facteurs dont dépend l'indice de réfraction d'un solide transparent dans le domaine visible : bandes d'absorption, température, densité; les distances interatomiques constituent le facteur déterminant.

Une étude de la polarisation optique dans les solides et de diverses expressions du champ intérieur conclut à la validité de l'équation de Lorentz-Lorenz, moyennant des corrections de polarisabilité et de champ intérieur. La réfraction spécifique $\frac{R}{\rho} = \frac{n^2+1}{n^2+2}\frac{1}{\rho}$ (ρ densité) est la grandeur fondamentale de l'optique, mais elle est variable.

De l'additivité des réfractions spécifiques on déduit celle d'une nouvelle grandeur, la dispersion spécifique, fonction de $\frac{dn}{d\lambda}$ et indépendante de l'état physique en première approximation ; des applications aux mélanges et aux solutions sont exposées.

Par soustraction de réfractions spécifiques principales on définit la biréfraction spécifique. On discute l'origine de cette grandeur liée à la biréfringence : 1° dans les spectres d'absorption ; 2° dans les interactions des dipôles induits par l'onde lumineuse. A ces interactions correspondent des termes correctifs jusqu'alors négligés dans l'équation de la réfraction et qui sont essentiels pour les biréfringences.

La biréfraction permet d'apporter une vue d'ensemble et des précisions utiles dans l'étude des diverses biréfringences naturelles et artificielles, sur la théorie de l'orientation moléculaire et sur la dispersion. C'est ainsi que l'anisotropie optique d'une molécule uniaxe est proportionnelle à la biréfraction. On discute la signification des formules de dispersion existantes et de celles qui sont proposées.

Pour compléter l'étude de la variation thermique des réfractions spécifiques, des mesures ont été entreprises à basse température jusqu'à — 200° C. A l'aide du goniomètre à prisme décrit, on mesure les indices absolus de réfraction, la biréfringence et la dispersion.

On a étudié des cristaux cubiques d'usage courant (chlorure de sodium,

(1) Devenu par la suite laboratoire Aimé Cotton.

tion périodique éditée avec le concours
tre National de la Recherche Scientifique.

fluorine), des cristaux qui ont un point de transformation (chlorure et bromure d'ammonium), un cristal absorbant (blende), une matière plastique (plexiglas) et deux cristaux uniaxes (quartz, calcite).

Les résultats trouvés (chlorure de sodium, fluorine) sont en accord avec ceux de la photo-élasticité; la proximité de la région d'absorption (blende) n'apporte pas d'élément nouveau ; le chlorure d'ammonium permet une bonne vérification de la théorie du champ intérieur; le bromure d'ammonium devient biréfringent au-dessous de son point de transformation mais seul l'indice ordinaire a pu être mesuré. Ces deux sels d'ammonium ont présenté une certaine opalescence au cours de la transformation. La dispersion $\frac{dn}{d\lambda}$ augmente avec la température sauf dans le cas du plexiglas; les mesures de dispersion permettent de prévoir l'ordre de grandeur de la variation thermique de la polarisation rotatoire magnétique.

Quand la température s'élève certains indices de réfraction augmentent, d'autres diminuent. Les réfractions spécifiques augmentent généralement. Leurs variations, continues et discontinues suivent celles de la densité, indépendamment du sens de variation de l'indice. Sauf au voisinage d'un point de transformation accompagné d'un changement de système cristallin (bromure d'ammonium, quartz), $\frac{R}{\rho}$ est une fonction décroissante de la densité, à peu près linéaire, en accord avec la théorie.

Cette deuxième intervention de la densité, qui est du même ordre de grandeur que la première, traduit globalement les variations de la polarisabilité des atomes (du spectre d'absorption), et les variations du champ intérieur.

CHAPITRE PREMIER

LES PARAMÈTRES DE LA RÉFRACTION

L'objet de la présente étude est celui que se proposaient Biot et Arago en 1806 quand ils entreprirent les premières expériences pour relier l'indice de réfraction d'un corps à sa densité.

Les principales étapes dans ce domaine sont constituées par les travaux de Lorenz et de Lorentz (1880, champ intérieur) et de Pockels (1889, compression élastique des solides).

Nous nous bornerons ici principalement à la lumière visible et aux corps solides transparents. Les expériences portent sur la variation aux basses températures des constantes optiques de quelques solides isotropes et cristaux uniaxes utilisés en optique.

Les propriétés optiques des corps solides dépendent généralement de beaucoup de paramètres :

1° de l'orientation du vecteur électrique de l'onde lumineuse par rapport au solide s'il n'est pas isotrope ; nous traiterons toujours des

indices principaux de réfraction, qui correspondent aux directions des vibrations que le solide peut transmettre sans les déformer ;

2° du milieu dans lequel est plongé le solide ; nous le placerons dans le vide et traiterons des indices absolus à pression nulle, n ;

3° de la fréquence ν de la lumière employée pour faire les mesures et des différentes régions d'absorption dans l'ultra-violet et dans l'infra-rouge, ainsi que de leurs variations ;

4° enfin de la température t, de la pression p et de la densité ρ.

Les variations de l'indice de réfraction en fonction de t, p et ρ peuvent être attribuées à des modifications des spectres d'absorption ou des moments électriques induits dans chaque atome.

Spectres d'absorption. — L'existence de fréquences d'absorption propres aux divers oscillateurs est le phénomène fondamental qui détermine l'excitation de ceux-ci et la transmission de la lumière avec une certaine vitesse de phase. La connaissance de l'ensemble de ces fréquences propres et de la « force k_0 » de chaque bande d'absorption (probabilité de transition) permet de calculer l'indice de réfraction n pour n'importe quelle fréquence par la formule classique :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \sum \frac{k_0}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

(N nombre d'atomes par centimètre cube), dans la mesure où elle est valable.

Donc tout ce qui influe sur l'indice de réfraction (température, pression, densité, etc...) doit se retrouver sur le spectre d'absorption et la mesure des variations de celui-ci donnerait la connaissance complète des variations des indices de réfraction ainsi que de la biréfringence.

On en déduit en particulier qu'il est équivalent de dire qu'un cristal a trois indices principaux de réfraction ou qu'il a trois spectres d'absorption principaux. A l'additivité des réfractions moléculaires dans un composé doit correspondre, et au même degré de précision, l'additivité des spectres d'absorption des composants du moins dans l'U.-V.

Mais cette méthode d'étude de la réfraction est difficile à mettre en œuvre expérimentalement.

En effet : 1° le calcul de n pour une longueur d'onde nécessite la connaissance de l'*ensemble* du spectre d'absorption, y compris des intensités relatives, donc de plusieurs appareils spécialisés dans les divers domaines de longueur d'onde ;

2° n est surtout influencé par de très fortes bandes d'absorption dans l'ultra-violet lointain dont on ne connaît souvent que la limite du côté des grandes longueurs d'onde, mais qui s'étend probablement jusqu'au domaine X. D'une part, il est difficile de décrire de pareilles zones d'absorption par quelques ν_0 isolés. D'autre part, les

variations thermiques comportent, outre les déplacements de la limite de transparence (blende), des déplacements des maxima d'absorption, ainsi que des variations d'intensité et de largeur [1].

L'interprétation théorique de l'absorption ultra-violette [2] et à plus forte raison l'évaluation des variations thermiques [3] n'en sont qu'à leur début.

Des modifications de niveau des bandes et raies électroniques résultent des variations d'amplitude des vibrations longitudinales (élargissement) et à un moindre degré des variations de dimension du réseau (déplacement et élargissement).

Ceci permet d'espérer, surtout pour les cristaux cubiques, exprimer les variations thermiques de la réfraction en termes de dilatation, car la dilatation est une conséquence directe de l'amplitude des vibrations, et de leur anharmonicité.

Le paramètre densité. — Les influences de la température, de la pression et de la densité sur la réfraction ne sont pas indépendantes. Pockels a montré sur plusieurs cristaux cubiques ($ClNa$, F_2Ca) qu'il était indifférent d'obtenir une même variation de densité par compression uniforme ou par refroidissement, la variation de n étant la même dans les deux cas. Il est vrai que cette équivalence des variables p et t se trouvait en défaut pour les corps anisotropes.

Il n'existe pas à ma connaissance d'étude des bandes d'absorption des solides en fonction de la pression, mais seulement quelques résultats pour des raies (terres rares, rubis) : il serait intéressant de comparer, par exemple sur la blende, les influences de p et de t.

Cette équivalence de p et de t pour les cristaux cubiques ne se retrouve pas dans le calcul quand on applique une des nombreuses formules qui ont été proposées pour relier l'indice de réfraction à la densité, et dont la seule qui soit bien établie est celle de Lorentz-Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho} = C^{te}$. On sait pourtant qu'aucune n'est tout à fait satisfaisante.

La conclusion de Pockels, suivi en cela par beaucoup d'autres auteurs, était qu'il fallait distinguer même pour les cristaux cubiques, à côté d'une influence de ρ *calculée*, une influence propre de la température identifiée aux variations du spectre d'absorption.

A cela on peut présenter plusieurs objections :

1° Rien ne permet d'affirmer qu'une variation isotherme de la densité n'influe pas aussi sur le spectre d'absorption des solides (comme

(1) Il existe quelques mesures à basse température. H. Fesefeldt. *Zeit. f. Phys.*, 1930, **64**, 741.

(2) F. Seitz. *Théorie Moderne des Solides*, Masson, 1950.

(3) A. Radkowsky. *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 749.

lors de la fusion); il n'y aurait alors pas là deux influences *distinctes* de ρ et de t.

2° L'expérience montre que le paramètre ρ suffit à décrire le comportement optique des cristaux cubiques, mais pas celui des cristaux anisotropes ni des verres; la conclusion logique devrait être qu'une influence « propre » de la température n'est à envisager que pour ceux-là et pas en général pour tous les solides.

3° C'est pour éviter cette difficulté qu'on limite l'influence de la densité, même pour les cristaux cubiques, à celle que l'on peut déduire de l'application de la formule de Lorentz-Lorenz. Mais une autre conclusion peut être tirée, c'est que la formule de Lorentz-Lorenz n'introduit pas la densité de façon correcte, *même pour les cristaux cubiques*.

L'étude de la polarisation optique nous permettra d'établir une correction convenable à cette formule.

Nous partirons donc de la proposition suivante : tout se passe comme si c'était les variations de la disposition (moyenne) des atomes dans l'espace, éventuellement traduite par la densité, qui déterminait les variations de l'indice de réfraction.

Les variations de densité ne représentent rigoureusement des variations des distances interatomiques que dans les cristaux cubiques de composition simple (par ex. types ClNa et ClCs). Nous montrerons par l'expérience dans ce cas que si l'équation de Lorentz-Lorenz est insuffisante, on obtient cependant une représentation satisfaisante en prenant en considération le seul paramètre ρ, conformément aux résultats de la photoélasticité pour une compression uniforme et sans faire intervenir directement la température.

Pour les corps anisotropes de même que pour ceux qui doivent leur isotropie à une compensation statique (aluns, verres) ou dynamique (fluides polyatomiques) les variations de densité ne représentent pas en général une variation relative commune à toutes les distances interatomiques dans les mailles, dans les molécules, ou entre elles, et c'est dans ce fait qu'il faut voir, à notre avis, la raison de ce que la densité, ou même les dilatations anisotropes *macroscopiques* ne peuvent prétendre caractériser les variations optiques d'un édifice moléculaire et qu'à une même variation globale de ρ produite par des causes différentes peuvent correspondre des variations de réfraction distinctes.

Quand on possédera des données sur les *dilatations internes* telles que celles des groupes O_3 dans la calcite, des molécules H_2O dans les aluns, etc., et qu'on pourra faire exactement les corrections qu'implique notre hypothèse, on pourra vérifier s'il reste une influence propre de t. Même pour les cristaux dont les indices de réfraction ont été étudiés jusqu'à des températures où le rayonnement thermique

vient empêcher les mesures, oxydes de Titane (1) jusqu'à 800° C, de Zirconium (2) jusqu'à 1 000° C, une influence propre de t ne semble pas évidente, par exemple pour la brookite, où indices et dilatation sont des fonctions linéaires de la température.

Nous utiliserons ici la température comme un moyen de faire varier la densité ou plus précisément les distances interatomiques. Le domaine des basses températures a été choisi parce qu'il était très peu exploré.

Les mesures sont faites à pression nulle, la correction correspondant au passage à la pression atmosphérique reste sans doute de l'ordre de la 5e ou de la 6e décimale de l'indice ; elle a été négligée, de sorte que le paramètre p n'apparaîtra pas non plus dans cette étude.

CHAPITRE II

POLARISATION OPTIQUE DANS LES SOLIDES

L'onde lumineuse est caractérisée en particulier par son champ électrique E dans le vide. Un atome placé dans ce champ est polarisé : il est le siège d'un moment électrique μ proportionnel au champ, le coefficient de proportionnalité définissant la polarisabilité α de l'atome, $\mu = \alpha E$. S'il y a N atomes par centimètre cube, on additionne ces moments pour 1 cm³ (ou leurs composantes parallèles au champ), c'est la polarisation $P = N\mu$.

La polarisabilité α de chaque atome est une somme de termes en $\frac{k}{\nu_0^2 - \nu^2}$ où interviennent tous les oscillateurs possibles de l'atome et du solide, principalement les électrons de la couche superficielle (proche ultra-violet) et les oscillations de vibration des atomes ou ions (proche infra-rouge). Pour une fréquence déterminée ν, la polarisabilité α n'est peut être pas tout à fait indépendante de la température et de l'état d'agrégation.

Quand de nombreux atomes se trouvent dans l'onde lumineuse les dipôles induits s'influencent mutuellement; il y a interaction, le champ électrique n'a plus la valeur qu'il avait dans le vide, mais en moyenne une valeur supérieure $F = E + \frac{4\pi}{3} P$ calculée par Lorentz (3). L'équation de définition de la constante diélectrique $P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E$ per-

(1) A. Schröder. *Zeit. f. Krist.*, 1928, **67**, 485.
(2) W. F. Eppler. *Neues Jahr. Min.*, 1927. **55** A, 401.
(3) H. A. Lorentz. *The theory of electrons*, Leipzig, 1909, 138.

met de transformer cette expression en $F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$ ou dans le domaine électronique $F = \frac{n^2 + 2}{3} E$.

A chaque expression du champ intérieur F correspond une expression de la polarisabilité, une équation de réfraction. Le champ de Lorentz conduit à :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3} \alpha \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_0}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

où α est à remplacer par $\Sigma\alpha$ s'il y a plusieurs sortes d'atomes.

Valabilité de l'expression de Lorentz. — Le calcul de Lorentz est rigoureux dans le cas des milieux isotropes et dans l'hypothèse où les moments $\mu = \alpha F$ ne sont pas eux-mêmes influencés par la présence des atomes *voisins* (intérieurs à la sphère de Lorentz) soit par l'intermédiaire des polarisabilités soit par celui du champ intérieur. Lorentz évalue seulement le champ dû aux atomes assez lointains pour qu'on puisse les assimiler à de la matière continue. Or, l'expérience montre que même pour les corps isotropes assez condensés l'influence des proches voisins ne peut être considérée comme nulle par compensation.

Dans ce cas, en effet, la réfraction spécifique $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho}$ devrait être un invariant. Non seulement on trouve deux valeurs distinctes pour les corps biréfringents mais on trouve dans tous les cas des variations brusques lors des changements d'état ou des transformations du deuxième ordre accompagnées d'un changement de densité ; de plus les mesures d'indice de réfraction et de densité sont assez précises pour mettre en évidence une variation continue de la réfraction spécifique avec la température et avec la pression.

Variation thermique expérimentale de la constante de Lorentz-Lorenz. — La réfraction spécifique d'un corps $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho}$, que nous dénoterons $\frac{R}{\rho}$ et qui devrait être constante dans les théories de Lorentz et Lorenz, ne l'est rigoureusement que pour les gaz faiblement comprimés dont on fait varier la température. Dans tous les autres cas, les mesures dont la précision dépasse le 1/1 000 indiquent une dépendance de p ou t. Pour les gaz fortement comprimés $\frac{R}{\rho}$ peut passer par un maximum ; pour les liquides si $\frac{R}{\rho}$ est généralement une fonction croissante de t (sulfure de carbone, benzène, aniline,

iodure de méthylène, etc...), il existe des exemples de décroissance : l'eau, l'hélium liquide, les acides formique et acétique.

Pour les corps solides étudiés ici ou ailleurs, nous n'avons pas trouvé d'exception [1] : la réfraction spécifique $\frac{R}{\rho}$ *est toujours une fonction croissante de la température, décroissante de la densité.*

Ceci est aussi vrai des cristaux anisotropes pour lesquels nous justifierons l'emploi de « réfractions principales » (réfraction ordinaire R_0, extraordinaire R_e). Cela s'applique aussi bien aux solides dont les indices sont déjà des fonctions croissantes de t (blende, silice, calcite, zircone, diamant, cinabre, verres, en général corps de grands indices ou de faible dilatation) qu'à ceux dont les indices décroissent ; de ceux qui passent par un minimum (brookite) comme de ceux qui deviennent croissants dans l'ultra-violet.

On manque de données pour dire si cela cesse d'être vrai à l'approche des bandes infra-rouges ou au delà, domaine où la polarisation atomique prend le pas sur la polarisation électronique. C'est en effet à cela que l'on attribue le comportement exceptionnel de l'eau.

Discontinuités de la réfraction spécifique. — Nous n'avons pas trouvé d'exception aux propositions suivantes qui s'appliquent aux changements d'état physique et aux différents points de transformation :

1° Toute transformation qui a lieu avec discontinuité de densité s'accompagne d'une discontinuité de réfraction spécifique ; inversement si l'une est continue l'autre l'est aussi.

2° Les deux discontinuités ont lieu en sens opposés.

C'est-à-dire qu'à l'ébullition $\frac{R}{\rho}$ augmente brusquement, c'est le cas de l'eau de l'alcool, du sulfure de carbone, des gaz liquéfiés (He, H_2, N_2, O_2) ; l'ordre de grandeur du saut est d'environ 0,5 o/o [2].

Les exemples de variation de $\frac{R}{\rho}$ à la fusion sont plus rares : en général la fusion s'accompagne d'une dilatation ; pour $AgCl$ $\frac{RM}{\rho}$ passe de 13,41 à température ordinaire, à 15,48 (mesure faite à 480° C et pour la longueur d'onde du sodium) [3]. Pour NO_3Na on trouve à

(1) Cette règle semble se trouver en défaut au voisinage d'un point de transformation accompagné d'un changement de système cristallin (bromure d'ammonium, quartz), car les dilatations internes sont alors très importantes.

(2) Nombreux exemples de liquides dans Errera. *Polarisation diélectrique*, Paris, 1928, 68-70.

Voir aussi R. Guillien. Variation de la polarisation diélectrique avec la densité. *Ann. de Phys.*, 1941, **16**, 205.

(3) O. H. Wagner. *Z. Physik. Chem.*, 1928, **131**, 409.

l'état solide $\frac{R_e + 2R_0}{3} \frac{M}{\rho} = 10,98$ et à l'état liquide à 360° C 11,6 d'après Meyer et Heck (1) et 12,18 d'après Wagner. Il est regrettable que l'on manque de mesures de dilatation des cristaux liquides car nombreux sont ceux dont les indices ont été mesurés à la fusion.

Par contre, la fusion de la glace a lieu avec augmentation de densité ; elle s'accompagne d'une diminution de réfraction spécifique d'environ 2 o/o.

Parmi les cas de transformation sans discontinuité de densité ni de réfraction, citons : la transformation de l'hélium liquide à 2°19 K (2), les points de Curie du sel de Seignette (Valasek), le ramollissement des verres minéraux et organiques.

Les points de transformation des cristaux fournissent des vérifications sur lesquelles nous reviendrons : chlorure et bromure d'ammonium et quartz.

Correction du champ de Lorentz. — Deux sortes de corrections ont été proposées, des corrections de polarisabilité et des corrections de champ intérieur.

1° *Correction de polarisabilité.* — Les ions se « déformeraient » mutuellement par influence électrostatique et leur polarisabilité en serait modifiée. Fajans et Joos (3) cherchèrent à expliquer ainsi les variations de réfraction des solutions d'électrolytes avec la concentration, Hylleraas (4) tint compte de ce champ de Coulomb dans ses calculs sur les cristaux uniaxes ioniques. Mueller (5) montra que cet effet est loin de suffire à expliquer la biréfringence des cristaux cubiques comprimés et introduisit une correction phénoménologique. Selon Burstein et Smith (6) cette correction peut être attribuée à la superposition des nuages électroniques et à l'intervention de liaisons partiellement homopolaires.

On voit donc que la polarisabilité dans l'état solide peut ne pas être considérée comme constante, non seulement à cause de l'intervention du champ électrique cristallin, mais aussi, pour tous les solides, à cause d'une sorte d'empêchement stérique, *proportionnel à ρ qui aurait toujours pour effet de diminuer R.*

Dans le cas général, faut-il attribuer à la polarisabilité toutes les variations de la polarisation $P = N\alpha F$? On pourrait faire cette hypo-

(1) G. Meyer, A. Heck. *Z. Physik. Chem.*, 1922, **100**, 316.
(2) J. O. Wilhelm, H. E Johns et Grayon Smith. *Nature*, 1937, **140**, 1015.
(3) K. Fajans et G. Joos. *Zeit. f. Physik*, 1924, **23**, 1.
(4) E. Hylleraas. *Zeit. f. Physik*, 1926, **36**, 859.
(5) H. Mueller. *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 947.
(6) E. Burstein et P. L. Smith. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 229. Ces auteurs envisagent aussi un $\frac{dn}{dt}$ *calculé* à densité constante. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 175.

thèse si l'expression du champ intérieur F pouvait être considérée comme rigoureusement valable. Les variations expérimentales peuvent *aussi* traduire l'effet isotrope ou anisotrope des variations du champ intérieur.

2° *Corrections de champ intérieur.* — Onsager ([1]) a établi un mode de calcul de la polarisation très différent de celui de Lorentz : il considère comme un diélectrique continu l'atome lui-même ainsi que tout son environnement, y compris son entourage immédiat. Il est ainsi conduit à l'expression de la réfraction $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\frac{\alpha}{1-f\alpha}$, où f, coefficient de champ intérieur, dépend aussi de l'indice de réfraction $f=\frac{1}{r^3}\frac{2n^2-2}{2n^2+1}$, r représentant le rayon de l'atome supposé sphérique. Böttcher ([2]) a ainsi rendu compte des variations de $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}$ dans les gaz fortement comprimés et dans les solutions, concluant qu'on peut considérer alors α et r comme des constantes.

L'application de cette théorie à nos expériences sur les solides n'a pas donné de résultats satisfaisants en particulier pour le cas du chlorure d'ammonium qui fournit avec son point de transformation une épreuve très sensible pour le choix entre plusieurs théories.

Le modèle de Lorentz a l'avantage d'être moins artificiel que celui de Onsager ; il peut d'ailleurs être amélioré et a ainsi permis à Bragg ([3]) en partant de valeurs expérimentales de α et des valeurs des distances interatomiques d'obtenir pour les cristaux à O_3 (calcite, aragonite, corindon) les indices de réfraction à 10^{-3} près en faisant intervenir 40 voisins.

Il s'agit en effet d'évaluer l'influence de quelques centaines d'atomes contenus dans la sphère qu'imagine Lorentz. On pense généralement que cette correction est proportionnelle à la polarisation P d'où le champ intérieur $F=E+\frac{4\pi}{3}P+fP$; on met quelquefois le résultat du calcul sous la forme $\frac{n^2-1}{n^2+C^{te}}$, mais il est plus exact d'écrire :

$$F=\frac{n^2+2}{3}E+f\frac{n^2-1}{4\pi}E$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\alpha\left(1+\frac{3f}{4\pi}\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$$

ce qui est comparable au résultat de Onsager-Böttcher étant donné

([1]) L. Onsager. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
([2]) C. J. F. Böttcher. *Physica*, 1942, **9**, 937-945 ; *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1946, **65**, 14-50.
([3]) W. L. Bragg. *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **105 A**, 370 ; 1924, **106 A**, 346.

que $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{3}{4\pi}$ est une première approximation de $N\alpha$ et que f est très inférieur à 1.

Remarquons que dans ce cas tout se passe comme si c'était la polarisabilité α qui était modifiée puisqu'elle est remplacée par $\alpha(1+f\alpha N)$.

Mais cette évaluation de la correction en P, c'est-à-dire en $N\alpha F$, est contestable. En effet :

1° Dans la sphère de Lorentz, si les dipôles qui sont créés par le champ F ont une influence certainement proportionnelle à F et à la polarisabilité de l'atome en question, on ne peut affirmer qu'on puisse prendre N comme coefficient de proportionnalité, ainsi qu'il revient à le supposer en faisant une correction en P. En faisant la correction en αF, c'est-à-dire avec le champ intérieur $F=\frac{\varepsilon+2}{3}E+f\alpha F$, on obtient $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\frac{\alpha}{1-f\alpha}$ ce qui est exactement l'expression d'Onsager ; en définitive la seule question serait de trouver l'expression de f, qui ici ne dépend plus de l'indice de réfraction.

2° Opérer ainsi suppose qu'il est valable de faire des moyennes, d'additionner les moments contenus dans 1 cm³ avant d'évaluer leur influence. Quand plusieurs sortes d'atomes sont en présence, l'environnement de chacun n'est pas équivalent ; pour chaque position distincte il existe une valeur du champ intérieur et un coefficient de proportionnalité pour chaque couple d'atomes distinct.

La méthode de calcul développée par Skanavi (1) pour les constantes diélectriques résout ce problème général. Il est nécessaire de définir plusieurs champs intérieurs locaux F_m :

$$F_m=E+\frac{4\pi}{3}P+\alpha_m C_{m1}F_1+\alpha_2 C_{m2}F_2+\ldots+\alpha_m C_{mm}F_m$$

et des coefficients structuraux de champ intérieur C_{ij}. Pour un cristal cubique binaire avec $m=2$ on obtient (2) par exemple (TiO_2) :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi}{3}N.\ \frac{\alpha_1+2\alpha_2+\alpha_1\alpha_2(C_{12}-C_{22})+2\alpha_1\alpha_2(C_{21}-C_{11})}{1-\alpha_1 C_{11}-\alpha_2 C_{22}-\alpha_1\alpha_2(C_{12}C_{21}-C_{11}C_{22})}.$$

Tous ces coefficients structuraux sont de la forme $\frac{C^{te}}{a^3}$ où a est un paramètre cristallin.

Variation thermique de la polarisation. — L'intérêt pour cette étude est de savoir comment ces expressions dépendent de la température. Celle de Skanavi, dont les autres sont une approximation, fournit

(1) G. J. Skanavi. *J. Phys. Theor. Exp. U. R. S. S.*, 1947, **17**, 399.

(2) J. H. van Santen et W. Opechowski arrivent à un résultat analogue. *Physica*, 1948, **14**, 545.

une réponse précise. La polarisation est une fonction des cubes des inverses des paramètres qui définissent la maille.

Cette fonction est trop complexe pour qu'on puisse espérer une vérification expérimentale de sa variation thermique. Mais ces variations étant très petites, on peut faire un développement en série. Si le réseau est défini par 2 paramètres a et c, on aura (cas des cristaux uniaxes) :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\left(\Sigma\alpha-\frac{A}{a^3}-\frac{B}{c^3}-\frac{A'}{a^6}-\frac{B'}{c^6}\cdots\right)$$

pour chaque réfraction principale; il suffira de conserver les premiers termes.

Pour un cristal cubique qui peut être décrit par un seul paramètre on aura en première approximation

$$\boxed{\frac{R}{\rho}=a-b\rho} \qquad a \text{ et } b=C^{te}$$

où ρ est la densité. La réfraction spécifique doit être une fonction linéaire de la densité.

Pour les cristaux où les paramètres ont des variations thermiques analogues (quartz) la même formule fournira une bonne approximation. Nous rendrons ainsi compte aussi bien de l'existence de sauts de réfraction spécifique aux points de transformation que de la variation thermique continue.

Si le cristal change de système il faut s'attendre à un changement de valeur des coefficients structuraux du champ intérieur donc de la formule. Il en est de même à la fusion et à la vaporisation. Si l'on pense que la forme linéaire de la formule est due à des approximations qui ne sont valables que pour de faibles variations de densité (termes de degré supérieur négligés), on ne peut en faisant tendre ρ vers zéro considérer la constante a comme représentant la réfraction spécifique des ions isolés, à l'état de gaz parfait. Nous avons seulement là une tangente à une courbe inconnue.

Réfractions principales. — Nous sommes arrivés à une équation de la réfraction qui contient les mêmes variables que celle de Lorentz-Lorenz, n et ρ. La présence de la densité dans le premier membre signifie que les mesures sont rapportées à un nombre constant d'atomes, ceux qui sont contenus dans 1 g. du solide; la présence de ρ dans le dernier membre peut être considérée comme résultant d'une correction du champ de Lorentz, des corrections de polarisabilité envisagées page 8, ou des deux à la fois.

Quant aux coefficients, contrairement à ceux de la théorie de Onsager-Böttcher, ils ne dépendent pas de l'indice de réfraction, mais des

distances interatomiques et des polarisabilités, donc de la longueur d'onde.

La formule de dispersion conserve donc à peu près sa forme habituelle ; n intervient *seulement* dans le premier membre qui est toujours $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ aussi bien pour l'indice ordinaire que pour l'indice extraordinaire, ce qui justifie l'utilisation des *réfractions principales* spécifiques ou moléculaires. Dans le deuxième membre, aux termes habituels $\alpha = \frac{k}{\nu_0^2 - \nu^2}$ doivent s'ajouter de façon isotrope ou anisotrope des corrections de degré supérieur telles que $\alpha_1\alpha_2$, α^2 et des termes en $\frac{1}{\alpha}$, représentant l'interaction et la variation thermique, concurremment avec l'étalement des fréquences propres.

On ne peut considérer comme très convaincante la plus grande facilité qu'ont trouvée par exemple Kurz et Ward [1] à représenter des mesures de dispersion par une formule en $n^2 - 1$ que par une formule en $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ car le succès de tels calculs est fonction du nombre de constantes que l'on accepte d'y introduire [2].

La question de savoir en quoi diffèrent les expressions des réfractions principales sera étudiée avec la biréfringence au chapitre suivant.

CHAPITRE III

LA DISPERSION

Nous avons étendu la notion de réfraction $R = \frac{n^2-1}{n^2+2}$ et de réfraction spécifique aux corps anisotropes, montrant que l'équation de Lorentz-Lorenz $R = \frac{4\pi}{3} \Sigma N\alpha$ ne leur est pas moins applicable qu'aux corps isotropes, et que les corrections qu'il y a lieu d'apporter dans les états condensés se rapportent au deuxième membre de l'équation et sont des fonctions de la fréquence et des distances interatomiques, mais pas de l'indice de réfraction.

Nous examinerons dans ce chapitre quelques conséquences de la réalité physique de la fonction R, de son dédoublement dans les cristaux uniaxes, de sa dispersion et de la constance approchée de $\frac{R}{\rho}$ quand varie la température, conséquences qui pourront déborder du cadre des corps solides.

(1) Kurz et Ward. *Journ. Frank. Inst.*, 1937, **224**, 697.
(2) On sait que choisir une formule en $n^2 - 1$ est équivalent à un déplacement apparent des bandes d'absorption.

Un nouvel invariant de réfraction : la dispersion spécifique. — Si la réfraction spécifique est additive pour les constituants d'un mélange ou d'une combinaison aussi bien pour les longueurs d'onde λ que $\lambda + d\lambda$ la quantité qu'on obtient en la dérivant par rapport à λ doit jouir dans la même mesure des mêmes propriétés de constance et d'additivité. On doit avoir :

$$\frac{dn}{d\lambda}\frac{n}{(n^2+2)^2}\frac{1}{\rho} = C^{te} = \frac{D}{\rho}$$

où la constante est fonction de la seule longueur d'onde. Cette quantité $\frac{D}{\rho}$ qu'on pourrait appeler dispersion spécifique doit se conserver pour un même corps au même titre que la réfraction spécifique quand la densité varie, ainsi qu'aux changements d'état. On pourrait établir pour la chimie organique, à côté du tableau des réfractions atomiques et d'incréments, un tableau analogue pour les dispersions atomiques, basé par exemple sur l'intervalle de la raie verte au doublet jaune du mercure.

Nous citerons comme vérifications un exemple de changement d'état, un de mélanges liquides et deux de solutions salines.

1° Eau. — Les mesures ne sont précises que sur le liquide ; on trouve $\frac{D}{\rho} = 3{,}38$ (en prenant comme unité $10^{-5}/\text{Å}$) à 0° C et 3,35 à 80° C ; pour les deux indices de la glace on obtient 3,5 et 3,8 ; la dispersion de la vapeur est si faible qu'il faut se contenter d'un ordre de grandeur qui est $3.10^{-5}/\text{Å}$ à 150° C.

2° Mélange de deux liquides miscibles en toutes proportions. — On peut vérifier que la dispersion du mélange est intermédiaire entre celles des deux constituants et dans le rapport des concentrations moléculaires. On dispose de mesures précises de Schütt [1] sur les mélanges d'alcool propylique et de bromure d'éthylène $C_2H_4Br_2$. Dans le tableau suivant on a transformé les proportions pondérales en taux moléculaires de $C_2H_4Br_2$. On peut négliger la variation de $\frac{n}{(n^2+2)^2}$ et prendre par exemple la différence $n_G - n_F$ comme mesure de la dispersion des mélanges, $\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}$; la troisième colonne représente la différence entre $\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}$ et sa valeur pour l'alcool propylique pur $\left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0$. La constance des nombres de la dernière colonne montre que cette différence est bien proportionnelle aux taux des molécules $C_2H_4Br_2$ présentes dans le mélange.

(1) Tables de Landolt-Börnstein, 1048.

τ	$n_G - n_F$	$\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} - \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0$	Rapport $\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} - \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0 / \tau$
0	$3\,768.10^{-5}$	0	—
0,034	3 943	175.10^{-5}	51.10^{-3}
0,078	4 139	371	47,5
0,180	4 636	868	48,2
0,325	5 332	1 564	48,0
0,563	6 427	2 659	47,2
0,745	7 337	3 569	47,9
1	8 485	4 717	47,2

3° Solutions de sels dans l'eau. — Les nombres qui nous intéssent résultant de deux différences successives de séries de nombres oisins, la vérification se fait avec une précision médiocre si on ne ıoisit pas un sel assez dispersif. Bender (1) a mesuré l'indice de fraction de solutions aqueuses d'iodure de sodium pour des concenations de 1 à 4 mol.-g./litre. Prenons $\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} = n_F - n_D$ et négligeons variation du nombre de molécules-grammes d'eau par litre. On btient :

τ mol.-g./litre	$n_F - n_D$	$\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} - \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0$	Rapport $\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} - \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0 / \tau$
0	414.10^{-5}	0.10^{-5}	—
1	524	110	110.10^{-5}
2	644	230	115
3	745	331	110
4	839	425	106

Le supplément de dispersion de la solution est donc proportionnel la concentration.

Pour d'autres sels dont on connaît la dispersion à l'état solide il t même possible d'inclure cette valeur dans le tableau par exemple our le chlorure de potassium, où $n_F - n_D = 834.10^{-5}$ et où la concenation à l'état solide correspond à 17,1 mol.-g./litre, les solutions onnent les nombres suivants :

τ mol.-g./litre	$n_F - n_D$	$\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} - \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0$	Rapport $\frac{\Delta n}{\Delta\lambda} - \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)_0 / \tau$
0	414.10^{-5}	0.10^{-5}	—
1	441	27	27.10^{-5}
2	466	52	26
3	483	69	23
17,1	834	524	28

(1) Tables de Landolt-Börnstein, 1043.

La règle d'additivité des dispersions spécifiques ou atomiques se vérifie donc pour de nombreux corps diamagnétiques. Pour les solides, elle ne s'applique certainement pas à l'infra-rouge où les bandes d'absorption ne caractérisent plus les atomes ; néanmoins, il est possible qu'elle puisse rendre des services dans les industries des verres d'optique, du pétrole, ou des produits alimentaires. A un degré supérieur d'approximation on doit vérifier que la dispersion spécifique comme la réfraction spécifique est une fonction linéaire décroissante de la densité.

Corps absorbants. — La règle cesse d'être valable à l'intérieur d'une forte bande d'absorption, ainsi qu'on le vérifie pour les solutions alcooliques de fuchsine dans le visible. Signalons qu'une relation exponentielle entre l'indice d'absorption et la concentration a été établie par Merland (1) pour les centres des bandes d'absorption des solutions de terres rares.

Cependant, R. Guillien, dans une correspondance non publiée, montre que la vérification doit pouvoir se faire tant que l'indice d'extinction reste de l'ordre de $0,1\,n$. Il signale de plus une nouvelle relation qui est à celle de Lambert-Beer ce que la présente relation est à celle de la réfraction. Mais les mesures de variation de $\frac{d\chi}{d\lambda}$ ne sont ni nombreuses ni précises.

Application à la polarisation rotatoire magnétique. — Dans l'invariant précédent, il suffit à la place de $\frac{dn}{d\lambda}$ de lire biréfringence rotatoire magnétique ou rotation qui varie proportionnellement à $\frac{dn}{d\lambda}$ pour une longueur d'onde donnée (loi de Becquerel) pour trouver un invariant et une règle d'additivité analogues pour les rotations magnétiques et connus sous le nom de loi des rotativités (de Malleman) ; la loi de Biot, proportionnalité de la rotation à la concentration d'une solution, s'en déduit aussi directement.

Cette démonstration connue montre que les limites d'emploi (corps absorbants) et les corrections éventuelles de ces lois sont les mêmes que celles de l'équation de Lorentz-Lorenz : les rotativités des corps solides doivent présenter une légère décroissance linéaire en fonction de la densité et, aux changements d'état, des discontinuités de sens inverses de celles de la densité.

Pour comparer la dispersion spécifique et la rotativité, il faut tenir compte (2) de la complexité du phénomène de Zeeman et du fait que si toutes les bandes U.-V. sont actives (pas de « décalage »), en géné-

(1) A. Merland. *Thèse Paris*, 1948, n° 3082.

(2) Pour des mesures de l'anomalie magnéto-optique sur les cristaux voir l'article de Ramaseshan dans le Symposium on crystal physics. *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A., 1948, **27**, n° 1.

al dans le visible 70 à 95 o/o seulement de $\frac{dn}{d\lambda}$ sont de nature électro-ique le reste étant dû aux bandes de vibration-rotation.

Exemple de vérification : quand le sulfure de carbone passe de état liquide à l'état gazeux, la dispersion est multipliée par 540, la otation magnétique par 580 et la quantité $\frac{(n^2+2)^2}{n}$ par 570.

Les biréfringences. — A. — Théorie formelle dans l'approximation e Lorentz. — Soit un corps qui pour cause quelconque a des réfractions principales distinctes et R_1 et R_2 deux d'entre elles, chacune yant la forme :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \rho \sum \frac{k}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Par analogie et pour simplifier nous appellerons biréfraction la ifférence $B = R_2 - R_1$; elle est liée à la biréfringence $b = n_2 - n_1$ ar la relation approchée $B = \frac{6bn}{(n^2+2)^2}$, où n n'a pas d'autre signification physique que celle d'une moyenne des deux indices de réfraction principaux.

Toute biréfringence peut être considérée comme résultant de l'existence de deux spectres principaux légèrement distincts. La petiesse des biréfringences cristallines (qui atteignent rarement 0,1 dans visible) montre que ces deux spectres d'absorption ne diffèrent généralement que très peu, le plus souvent d'un ordre de grandeur d'enron 1 o/o.

On est fondé à considérer un *spectre différentiel* et une *équation e biréfraction* correspondante qui, avec le champ de Lorentz-Lorenz, urait la forme :

$$\frac{B}{\rho} = \sum \frac{k_2}{\nu_0^2 - \nu^2} - \sum \frac{k_1}{\nu_1^2 - \nu^2}.$$

Dans cette différence la plupart des termes disparaissent complètement (bandes inactives) ou en grande partie. Ce sont ces spectres u'on peut rendre responsables de toute biréfringence rectiligne ; on eut interpréter ainsi la dissemblance d'avec les spectres d'absorption les fréquences propres d'absorption de biréfringence.

On peut représenter les équations précédentes par des courbes qui ans certains cas pourront avoir des ordonnées négatives (pure dismétrie de position) ; mais cela ne semble pas être le cas des biréingences rectilignes des cristaux uniaxes ; on ne connaît en effet pas exemple d'une telle biréfringence dont le signe change avec la lonueur d'onde comme c'est le cas pour les cristaux biaxes. Evidement, il n'y a aucune raison *a priori* de penser que les centres de ces

bandes différentielles coïncident avec ceux des larges bandes d'absorption telles qu'elles existent dans les solides. Il pourra y avoir un *petit* décalage réel des fréquences propres d'absorption caractéristiques de la réfraction et de la biréfraction.

C'est un décalage d'une toute autre nature qui résulte soit de la prise en considération d'un centre de gravité d'un groupe de bandes (Condon), soit de l'opération que nous appellerons « réduction à une formule du premier degré ». Malgré tout l'intérêt et la pleine justification par Servant (¹) du résultat de ces opérations, il ne faut pas perdre de vue le caractère *apparent* de ces décalages qui peuvent placer la fréquence réduite unique dans une zone de transparence et diviser ν_0^2 par 2.

Considérons une large bande d'absorption figurant sur les deux spectres principaux et formée de plusieurs composantes dont une seule demeure sur le spectre de biréfraction ; celle-ci peut demeurer soit à cause d'une dissymétrie de position des composantes dans les deux spectres ν_1 et ν_2, soit d'une inégalité d'intensité k_1 et k_2, soit des deux façons à la fois. Remarquons que si ν_1 et ν_2 sont des fréquences figurant déjà dans les spectres principaux, ce ne sont pas celles des centres des bandes de réfraction, mais de la portion par laquelle elles diffèrent.

Les deux schémas extrêmes définissent deux types de biréfringences, auxquels correspondent deux formules de dispersion dans le domaine où l'influence de la bande initiale est prépondérante.

1er cas : Dissymétrie de position. — L'équation de biréfraction réduite à la seule bande envisagée est alors :

$$\frac{B}{\rho} = \frac{k}{\nu_2^2 - \nu^2} - \frac{k}{\nu_1^2 - \nu^2}$$

ce qui se met sous l'une des formes :

$$B = C^{te}.\ \frac{\rho}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}, \qquad b = C^{te}.\ \frac{\rho}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}\,\frac{(n^2+2)^2}{n}$$

où ν_0 et n représentent des valeurs moyennes.

S'il est suffisant de considérer une seule bande d'absorption et en supposant valable la formule de Lorentz-Lorenz, on obtient en fonction de n seulement :

$$B = C^{te}.\ \frac{R^2}{\rho}, \qquad b = C^{te}.\ \frac{(n^2-1)^2}{n\rho}$$

cette dernière formule étant celle de Havelock. On peut donc interpréter celle-ci comme concernant le cas schématique d'une pure dissymétrie de position.

(¹) R. Servant. *J. de Phys.*, 1942, **3**, 90 ; 1947, **8**, 13 s.

2e *cas : Inégalité d'intensité.* — La biréfraction est alors :

$$\frac{B}{\rho} = \frac{k_2}{\nu_0^2 - \nu^2} - \frac{k_1}{\nu_0^2 - \nu^2}$$

l'où l'une des formules :

$$B = C^{te} . \frac{\rho}{\nu_0^2 - \nu^2}, \qquad b = C^{te} . \frac{\rho}{\nu_0^2 - \nu^2} \frac{(n^2+2)^2}{n}$$

ou en fonction du seul indice de réfraction :

$$B = C^{te} . R, \qquad b = C^{te} . \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{n}$$

a première expression de la biréfringence diffère de celle qu'a proposée et vérifiée Servant (1) pour le quartz ainsi que pour les effets Kerr et Cotton-Mouton, par la signification de ν_0, car il ne s'agit ici que d'une bande active unique.

Avant d'examiner comment cette théorie formelle peut s'adapter au champ intérieur corrigé et de la confronter avec l'expérience résumons les résultats obtenus.

Deux possibilités extrêmes peuvent se présenter, qui diffèrent par le *degré* de l'expression correspondante. Il manque un paramètre à la formule de Havelock (en n et du second degré), ou à la formule analogue du premier degré, pour s'adapter à tous les cas de dispersion. En général, la biréfraction sera plutôt une fonction de la réfraction de la forme $B = A_1 R + \frac{A_2}{\rho} R^2$, les constantes A_1 et A_2 caractérisant le domaine de longueur d'ondes envisagé, avec prépondérance possible du terme du premier degré ou de celui du second degré.

Mais celles de ces formules qui sont fonction de n ou R ne seront valables que si l'on retranche au préalable ce qui est dû aux autres régions d'absorption. Si on se borne au domaine visible et proche infra-rouge, disons 0,2 μ à 0,7 μ, on peut généralement négliger les bandes infra-rouges (la courbe de dispersion de n ne change souvent de courbure qu'au delà de 1 μ), mais on ne peut ignorer que sans elles n ne tendrait pas vers 1 pas plus que B vers 0 aux grandes longueurs d'onde. On peut cependant, en mettant à profit l'additivité des réfractions et comme l'a fait Martens, assimiler l'effet des bandes les plus lointaines de l'ultra-violet à un terme constant r. De sorte que l'expression générale de la biréfraction sera :

$$B - \beta = A_1(R - r) + \frac{A_2}{\rho}(R - r)^2 (\beta = C^{te}).$$

Remarquons l'intérêt des notions de réfraction et de biréfraction,

(1) R. Servant. *J. de Phys.*, 1943, **4**, 105 et avril 1950.

car les expressions analogues en b, n ou ν sont plus compliquées ; en effet, la correction ci-dessus ne peut se faire ni sur les indices, ni sur les fréquences mais seulement par l'intermédiaire des réfractions, seules grandeurs optiques jouissant de l'additivité.

B. — Biréfringence et champ intérieur. — Nous avons vu (chapitre premier) que les variations de réfraction (donc la biréfraction) étaient avant tout une question de répartition géométrique des atomes.

Le succès du calcul par Bragg des indices de la calcite à l'aide d'éléments géométriques, l'allure de la variation thermique comparable pour toutes les longueurs d'onde à celle de la dilatation, l'étude du champ intérieur (chapitre II), font penser que l'élément fondamental est constitué par les *interactions* des dipôles induits, déterminées par les positions moyennes.

Les corrections à apporter au champ de Lorentz nous ont conduit, pour représenter ces interactions, à envisager d'après Skavani dans l'équation de la réfraction des termes non classiques de degré supérieur, principalement des combinaisons des termes classiques deux à deux : termes carrés en α_i^2 et rectangles en $\alpha_i\alpha_j$, puis en $\frac{1}{\alpha_i}$, α_i^3, etc. Ce sont ces termes, fortement anisotropes pour des raisons géométriques, qui, *correctifs* pour la réfraction, sont *essentiels* pour les biréfringences et pour les variations thermiques, les termes classiques ultraviolets en α_i disparaissant *tous* complètement ou à peu près dans la différence.

On voit donc que dans cette théorie les spectres de biréfraction sont profondément différents de ceux de réfraction, mais *pas par les fréquences propres* d'absorption. En effet, l'interaction ne fait pas intervenir de fréquence propre nouvelle. Les termes carrés, en $\frac{1}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}$, représentant l'interaction entre deux atomes de même nature, sont équivalents à des bandes qui seraient exactement à la même place que celles des atomes isolés. Les termes rectangles, en $\frac{1}{(\nu_1^2 - \nu^2)(\nu_2^2 - \nu^2)}$, si les fréquences ν_1 et ν_2 ne sont pas très voisines seraient équivalents à deux termes du premier degré au profil légèrement modifié d'une façon dissymétrique.

Les équations de réfraction principales ne devraient donc pas présenter de dissymétrie de position notable dans l'ultra-violet mais surtout des inégalités d'intensité, pour lesquelles le degré se conserve dans la différence. L'équation de biréfraction est donc elle-même constituée de termes du premier et du second degré, avec les mêmes ν_0 que pour les réfractions principales. On arrive donc à la même équation que dans la théorie formelle $B - \beta = A_1(R - r) + \frac{A_2}{\rho}(R - r)^2$,

mais pour des raisons très différentes, le degré d'un terme étant lié au fait que l'atome ayant la fréquence propre la plus proche du visible, la plus grande polarisabilité, est en interaction principalement avec des atomes semblables (second degré) ou des atomes différents (premier degré). Etant donné que les métaux ainsi que H^- et C^{++++} ont des bandes très lointaines, c'est généralement au métalloïde qu'appartient la bande à prendre en considération pour le proche ultra-violet et le visible. D'où la simplification suivante : il suffit de prendre une formule à un seul terme. Ce terme sera du second degré s'il y a prédominance soit d'une dissymétrie de position, soit de l'interaction entre deux atomes de même nature.

Réduction au même degré. — Les formules de biréfraction contiennent généralement les deux termes du premier et du second degré. On peut d'une façon approchée remplacer un terme par un d'un autre degré, moyennant un décalage apparent du simple au double de ν_0^2 et un changement apparent de la force de la bande.

Par exemple le terme du second degré $\frac{k}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}$ est équivalent à $\frac{k}{\nu_0^2(\nu_0^2 - 2\nu^2)}$ (premier degré) pour les fréquences nettement plus petites que ν_0, c'est-à-dire du côté rouge de la bande d'absorption et à $\frac{k}{\nu^2(2\nu_0^2 - \nu^2)}$ du côté violet.

C'est pourquoi il est toujours possible, ainsi qu'il résulte des travaux de Servant, de trouver un ν_0 fictif tel qu'une formule à un seul terme en $\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}$ soit parfaitement satisfaisante jusqu'à l'absorption ultra-violette (quartz).

C'est dire qu'il est difficile sur des mesures de dispersion, même étendues, mais d'un seul côté d'une bande d'absorption de faire la distinction entre formules du premier et du second degré, en l'absence de données certaines sur les fréquences propres de biréfraction. Il serait intéressant de vérifier dans quelle mesure on serait obligé de changer de ν_0 apparent quand on passe du côté rouge au côté violet d'une bande, ce qui n'est actuellement faisable que pour les bandes infra-rouges. On ne dispose de mesures que sur le quartz. Les courbes [1] de dispersion des indices principaux du quartz dans l'intervalle 0,2 μ à 400 μ qui comprend de fortes bandes entre 8 et 21 μ semblent donner raison à la présente façon de voir, les trois courbes n_0, n_e et b présentant en gros les mêmes asymptotes verticales. Ajoutons qu'une formule du premier degré donne des biréfringences de signes contraires de part et d'autre de la bande d'absorption, ce qui n'est pas vérifiable actuellement. Il serait souhaitable de multi-

[1] R. B. Sosman. *The properties of Silica*, New York, 1927, 589 et 643.

plier les mesures de spectres d'absorption en lumière polarisée dans de vastes domaines de longueur d'onde comprenant des bandes d'absorption.

Des décalages de ν_0^2 du simple au double semblent donc bien apparents et dus d'abord à la réduction de degré de la formule, ensuite à la réduction de plusieurs bandes en un centre de gravité optique.

On trouverait des résultats analogues pour une réduction au second degré, le décalage apparent obtenu dépendant de la grandeur relative des coefficients A_1 et A_2.

Le succès général de la formule du premier degré de Servant tient au paramètre supplémentaire que constitue un ν_0 réduit variable entre la valeur réelle du ν_0 dominant et une fraction de cette valeur, avantage comparable à celui d'une formule dont le degré serait variable.

C. — Comparaison avec l'expérience. — Les mesures portent généralement sur le domaine visible et le proche ultra-violet où sont remplies les conditions de validité des formules en n, en R, ou plutôt en $R - r$.

On trouve généralement qu'aucune des deux formules du premier degré ou du second degré (Havelock) sans correction r pour l'ultraviolet lointain n'est satisfaisante.

1er exemple : dans le cinabre (1) SHg, l'absorption envahit une grande partie du domaine visible ; entre 0,599 μ et 0,762 μ $\frac{B}{R}$ varie de 2 o/o, $\frac{B}{R^2}$ de 5 o/o, $\frac{R_e}{R_0}$ reste à peu près constant et égal à 1,07. La formule du premier degré est donc préférable quoique le décalage des limites d'absorption amènerait plutôt à imaginer un décalage des fréquences d'absorption ordinaire et extraordinaire.

La raison en est claire, d'après ce qui a été dit ci-dessus l'interaction entre les deux atomes différents Hg — S commande une formule du premier degré $B - \beta = A_1(R - r)$, comme pour tous les cristaux binaires où les deux atomes ou ions ont des polarisabilités nettement différentes. La formule linéaire $B = 0{,}0511 R + 0{,}01260$ traduit l'expérience avec toute la précision disponible (moins de 1/1 000) jusqu'à 6 364 Å à 20° C. Plus loin dans la bande d'absorption se place un maximum de la courbe $B = f(R)$ et l'amorce d'une décroissance.

2e exemple : calcite. — On dispose de mesures étendues de l'infrarouge à l'ultra-violet (0,2 μ à 1,1 μ). Là encore la dispersion de biréfringence est intermédiaire entre ce que donnent la formule de Havelock et celle du premier degré. Pour les formules en R non corrigées, la préférence va à celle du second degré, B variant beaucoup plus

(1) H. Rose, *Zeit. f. Phys.*, 1921, **6**, 165.

rapidement que R moyen $= \frac{R_e + R_0}{2}$ d'autant plus qu'on va plus loin vers l'ultra-violet. Une formule telle que $B = 0{,}7 R^2_{moy}$ est grossièrement valable, mais tout se passe comme si l'exposant nécessaire croissait de l'infra-rouge à l'ultra-violet. C'est ce qui fait qu'une formule en R au lieu de $R - r$ peut sembler valable au premier degré quand on est loin de la région d'absorption, mais qu'en se rapprochant le deuxième degré lui-même puisse paraître insuffisant.

Par contre, la formule $B - \beta = A_2(R - r)^2$ est satisfaisante parce que l'interaction O — O est beaucoup plus grande que toutes les autres. On ne peut attacher une grande importance à de telles formules réduites en R tant que la signification physique de chaque constante n'est pas dégagée. Aussi nous bornerons-nous à signaler qu'une formule telle que $B = A\,(R_{moy} - 0{,}084)^2$ représente très bien (à 0,3 o/o près) les résultats des mesures qui débordent largement du domaine visible avec $A = 1/0{,}74$.

Il faut s'attendre à trouver des courbures également prononcées, traduisibles par des formules du second degré, pour les autres carbonates, nitrates, sulfates, chlorates, etc., oxydes en O_3 et les corps simples.

Moyennant le même nombre de constantes (plus la valeur de ν_0 propre à la bande de l'oxygène dans chaque cristal) on établirait des formules analogues en $\frac{1}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}$.

3e exemple : quartz. — C'est le cristal le plus étudié ; voici quelques valeurs parmi celles que Sosman donne comme les plus sûres :

λ(A)	R_{moyen}	$B_{mes}\ 10^6$	$B_{calc}\ 10^6$
2 313	0,351170	5 265	5 265
2 503	0,344795	5 085	5 094
3 403	0,329234	4 676	4 677
4 678	0,321293	4 462	4 464
5 460	0,318880	4 400	4 400
6 708	0,316631	4 340	4 340
10 140	0,313369	4 243	4 252

C'est la formule linéaire $B = 0{,}0268R - 0{,}004146$ qui a servi à calculer les valeurs de la dernière colonne. Un petit terme de second degré semble apparaître entre 0,2 μ et 0,15 μ qu'on peut attribuer au fait que l'interaction O — O n'est pas négligeable par rapport à l'interaction Si — O.

D. — CAS DES BIRÉFRINGENCES ÉLECTRONIQUES. — Si nous n'avons pas trouvé dans les biréfringences cristallines d'exemple de pure diffé-

rence de position (1) ou d'intensité, c'est précisément le cas de la polarisation rotatoire magnétique où la théorie et l'expérience distinguent deux sortes de biréfringence, une diamagnétique correspondant à une dissymétrie de position en $\frac{\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \frac{(n^2+2)^2}{n}$ et une de nature paramagnétique, due à une inégalité d'intensité de deux composantes très voisines et en $\frac{\nu}{\nu_0^2 - \nu^2} \frac{(n^2+2)^2}{n}$. Ceci correspond à des *biréfractions magnétiques* en νR^2 ou νR. La présence de ν dans ces formules est due au seul fait que l'on a choisi de dire que c'est la rotation qui est proportionnelle au champ magnétique, et non la biréfringence. Il semble regrettable que cet usage se soit établi.

C'est donc le seul cas où, du moins pour le visible et l'ultra-violet, les formules en n sans correction puissent être valables. On doit vérifier en particulier que pour les corps diamagnétiques c'est la formule du second degré, celle de Havelock, qui est satisfaisante : elle donne $\alpha\lambda^2$ de ClNa à 3 o/o près dans le visible. Par contre, pour les corps fortement paramagnétiques, c'est la formule en $\frac{\nu^2(n^2-1)(n^2+2)}{n}$ qui prévaudra.

Les mêmes considérations sont valables pour les biréfringences rectilignes magnétiques des corps solides, telles qu'elles furent prévues par Voigt, mais qui ne sont pas mesurables et dont la cause serait là aussi un décalage $\pm \Delta\nu$ de l'ensemble du spectre d'absorption électronique.

E. — Cas des biréfringences par orientation. — On sait qu'un fluide rendu ainsi anisotrope par l'effet directeur d'un champ électrique, magnétique ou par l'écoulement peut être considéré comme subissant une cristallisation uniaxe partielle.

Les considérations sur les biréfringences cristallines peuvent être appliquées à ce cas. La théorie du champ intérieur dans les liquides présentant des domaines cybotactiques doit être très analogue à celle que nous avons présentée. Pour les gaz les interactions des atomes ou ions sont seulement plus faibles puisqu'elles se limitent à peu près (2) à l'intérieur de la molécule.

Si l'on pense que l'orientation moléculaire ne saurait faire intervenir d'autres éléments optiques que ceux de la biréfringence du même

(1) Les courbes d'absorption du quartz dans l'infra-rouge lointain montrent que ce doit être le cas des bandes à 13 μ et à 20 μ. Sosman. *Loc. cit.*, 702 et 708.

(2) La correction qu'il faut faire intervenir là doit être proportionnelle au nombre de chocs par seconde.

corps cristallisé (1), ceci dans une proportion variable mais ne dépendant pas des qualités optiques, on voit que :

1° les divers phénomènes de biréfringences par orientation d'un même corps doivent présenter une même dispersion ;

2° que celle-ci est la même que celle de la biréfraction et donc distincte en général de celle de la réfraction.

Vérifications : la similitude de dispersion des biréfringences électrique et magnétique d'un même liquide a été vérifiée par Cotton et Mouton. La comparaison avec le même corps cristallisé est rarement faisable. Cependant elle pourrait se faire si on disposait de mesures de dispersion de biréfringence électrique de l'eau ou du naphtalène, corps qui ont été étudiés sous l'état cristallin.

Les résultats précédents sont implicitement contenus dans la théorie de Langevin (2). Toutefois, plusieurs remarques sont nécessaires.

1° Langevin insiste sur le fait que la formule de dispersion de Havelock ne peut se déduire de sa théorie que dans le cas particulier où la biréfringence est due à une pure dissymétrie de position (ce qu'exprime sa formule 46) et en ne considérant qu'une seule bande d'absorption (une seule espèce d'électrons), hypothèses que l'expérience ne vérifie généralement pas avec précision. La formule de Havelock ne peut donc pas être considérée comme faisant partie ou découlant de la théorie de Langevin dans sa généralité.

2° Les formules données par Langevin ont souvent donné lieu à des interprétations inexactes. On néglige souvent les variations de l'anisotropie optique $\delta_0 = \frac{\alpha_e - \alpha_0}{\alpha_e + 2\alpha_0}$ (qui, à part le facteur λ (3), constituent pourtant un des deux éléments essentiels de la dispersion) soit avec n, soit avec λ (4) se bornant arbitrairement à des formules en $\frac{(n^2+2)^2}{n}$ ou en $\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{n}$ considérées parfois comme équivalentes.

3° Les coefficients α_0, α_e tels que les définit Langevin et qui sont équivalents aux polarisabilités des molécules dans la théorie de Lorentz, deviennent équivalents aux réfractions principales dans la

(1) C'est ce qu'exprime la formule de Langevin : la biréfringence multipliée par $\frac{n}{(n^2+2)^2}$ est égale à une fraction de la biréfraction.

(2) P. Langevin. *Le radium*, 1910, 7, 249.

(3) Là aussi comme pour les biréfringences électroniques λ est introduit par la définition. Il appartiendrait à un congrès international de juger si un changement de définition serait opportun.

(4) Pour retrouver autrement la formule de Havelock et moyennant l'erreur qui consiste à considérer $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ comme indépendant de λ.

Par exemple W. Schutz. *Magnetooptik*, Leipzig, 1936, 237.

nouvelle théorie du champ intérieur $\delta_0 = \frac{R_e - R_0}{R_e + 2R_0} = \frac{B}{R_e + 2R_0}$ (1). On comprend ainsi au moins qualitativement et même en négligeant les variations du dénominateur que les valeurs expérimentales de l'anisotropie optique dépendent de l'état physique. En effet, la biréfraction n'est que partiellement d'origine moléculaire ; une autre partie tient à l'existence du réseau cristallin.

Vérification des formules. — La biréfraction électrique par exemple est $B = \lambda K \frac{n}{(n^2+2)^2}$ (K, constante de Kerr) ; n est ici l'indice de réfraction du liquide, $\frac{1}{3}(n_0 + 2n_e)$ distincte de la moyenne que nous avons envisagée pour les solides. Pour vérifier si B varie comme R ou comme R^2, il est équivalent de chercher si λK varie comme $\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{n}$ ou comme $\frac{(n^2-1)^2}{n}$ (Havelock). Une courbe $\lambda K = f(\lambda)$ fait apparaître beaucoup plus nettement les désaccords qu'une courbe $K = f(\lambda)$. Généralement, aucune des deux formules n'est tout à fait satisfaisante. Il vaut mieux construire la courbe λK (multiplié par $\frac{n}{(n^2+2)^2}$ pour les mesures précises) en fonction de R et voir si elle constitue une droite (*hexane* de 0,546 μ à 0,254 μ) ou si elle est nettement concave vers le haut (*oxygène liquide*, Guillien).

On voit donc que là encore la notion de biréfraction décrit avec plus de simplicité que l'acception courante de l'anisotropie optique les phénomènes de biréfringence par orientation et intéresse ceux qui sont liés (2).

F. — Biréfringence rotatoire naturelle. — Ce phénomène est très différent des précédents. Cependant, puisqu'il est aussi lié à l'existence d'interactions dissymétriques, il est naturel de le comparer à la biréfraction rectiligne.

L'expression de la rotation présente un facteur ν^2. C'est en quelque sorte par définition qu'elle varie en première approximation comme

(1) Une variation de B intermédiaire entre R et R^2 est de nature à améliorer l'accord et à supprimer les exceptions dans les calculs des constantes de Cotton-Mouton, par C. V. Raman et K. S. Krishnan. *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **113** A, 511.

(2) Facteur de dépolarisation de la lumière diffusée (R. Servant. *C. R.*, 1949, **228**, 1797). Mais la dispersion de δ_0 ne doit pas toujours se limiter à celle de $n^2 - 1$. δ_0 varie comme $\frac{B}{3R}$ et nous n'avons pas trouvé de cas où B soit exactement proportionnel à R^2 ni à R. Rappelons d'autre part que la question se complique du fait qu'une partie de la lumière diffusée provient de fluctuations de densité auxquelles ne s'applique pas l'équation de Lorentz-Lorenz (Cabannes. *Diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1929).

e carré de la fréquence. La véritable dispersion est contenue dans les utres facteurs.

Les équations de propagation de la lumière ayant une forme partiulière pour les milieux doués d'activité optique et l'expression du hamp intérieur donnant lieu à des contestations qu'il est difficile de rancher, il est probable que la notion de biréfraction n'est pas applicable ici. Elle conduirait à envisager $R_g - R_d$ au lieu de $n_g - n_d$ et à onsidérer $\frac{\lambda^2 \alpha n}{(n^2 + 2)^2}$ (α = pouvoir rotatoire spécifique) comme caractérisant une molécule. La théorie de Gans (¹) conduit à l'expression $\frac{\lambda^2 \alpha}{n^2 + 2}$ et celle de Kooy (²) à $\frac{\lambda^2 \alpha}{(n^2 + 2)^2}$. Les mesures de dispersion sur les ristaux ne permettent pas de choisir entre ces expressions.

Il resterait à déterminer si la dispersion de $R_g - R_d$ peut s'exprimer par le facteur $A_1(R - r)$ ou $A_2(R - r)^2$ et s'il y a similitude avec la biréfraction rectiligne. Malgré la différence des spectres principaux dont il s'agit, on peut dire que si l'interaction la plus importante a lieu entre atomes différents, comme c'est le cas avec un carbone asymétrique (et peut être généralement), le terme du premier degré sera justifie et suffisant dans le visible et le proche ultra-violet. L'expérience ne donne en effet que des exemples de variation en sens inverses de part et d'autre d'une bande d'absorption.

Il reste encore l'arbitraire de la constante r qui n'a pas de raison *a priori* d'être la même pour les deux biréfringences, de sorte que ce sont des formules linéaires et non des relations de proportionnalité qui relieraient une expression de la biréfraction rotatoire naturelle à la réfraction ou à la biréfraction rectiligne.

On trouve dans le cas du quartz que chacune des trois expressions envisagées vérifie également bien une formule linéaire en R entre 0,8 μ et 0,23 μ ; des déviations analogues ont lieu en dehors de cet intervalle.

G. — VARIATION THERMIQUE DE LA BIRÉFRINGENCE. — 1° *Cristaux.* — Si l'équation de Lorentz-Lorenz $\frac{R}{\rho} = C^{te}$ était valable on devrait trouver aussi une biréfraction spécifique $\frac{B}{\rho}$ indépendante de la température, quelle que soit l'expression envisagée pour la dispersion.

Ce résultat n'est qu'approché. Par exemple pour le *zircone* entre 25° C et 1 060° C d'après les mesures de Eppler (³) les réfractions spécifiques augmentent de 2 o/o ; la biréfraction spécifique qui est 20 fois plus petite ne varie elle-même que de 1 o/o.

(¹) GANS. *Zeit. f. Phys.*, 1924, **27**, 164.
(²) J. M. KOOY. Theorie der Optische Activiteit, *Dissertation*, Leiden, 1936.
(³) W. F. EPPLER. *Neues Jahr. Min.*, 1927, **55 A**, 401.

Les cristaux biréfringents étant tous susceptibles de subir des dilatations internes les variations de biréfringence avec la température ne suivent pas nécessairement celles de la densité ni celles de la réfraction moyenne. L'étude de la dispersion ne permet pas de préjuger de la variation thermique. Les coefficients des formules de dispersion $B = f(R)$ dépendent de la densité, comme on peut le vérifier sur les mesures concernant le quartz et la calcite. Une autre raison de cette dépendance est la superposition de plusieurs interactions qui n'ont pas la même loi de variation avec les distances interatomiques.

2° *Biréfringences par orientation.* — L'anisotropie optique $\delta^0 = \frac{\alpha_e - \alpha_0}{\alpha_e + 2\alpha_0}$ peut être considérée comme indépendante de la température pour un liquide parce qu'elle varie comme $\frac{B}{R}$ c'est-à-dire très peu. Si on trouve que la théorie de Langevin ne donne pas une variation thermique conforme à l'expérience c'est qu'en lui donnant la forme $\frac{(n^2+2)^2}{n}(\alpha_e - \alpha_0)$ on suppose (1) le deuxième terme constant, ce qui n'est pas du tout légitime.

CHAPITRE IV

GONIOMÈTRE POUR LES MESURES D'INDICES AUX BASSES TEMPÉRATURES

1° *Méthode.* — Pour mesurer l'indice de réfraction d'un corps solide aux basses températures, il est nécessaire de le soustraire au contact de l'air ; on évite ainsi les condensations de gaz et le brouillard qui ont gêné les autres auteurs. On ne dispose pas de mesures complètes des variations d'indice de réfraction des gaz (azote, hydrogène, hélium) aux basses températures ; il est plus sûr d'*opérer dans le vide* se passant ainsi de correction pour les variations de propriété du milieu ambiant ; on obtient *directement l'indice absolu* de réfraction.

On peut songer à transposer à froid la méthode de l'interféromètre ou celle du prisme. Nous n'avons pas choisi la première parce qu'elle est difficilement utilisable pour les cristaux ayant un point de transformation, soit que le cristal subisse une variation brusque, soit qu'il perde sa transparence.

En tout cas il est nécessaire de tenir compte des déformations des

(1) R. Guillien. *Ann. de Phys.*, 1937, 8, 555.
La correction en R ou ρ des valeurs calculées rétablit l'accord avec l'expérience pour la biréfringence électrique de l'azote liquide.

supports. L'étude de l'élasticité des métaux à basse température [1] m'a en effet montré que leurs propriétés mécaniques n'étaient pas reproductibles et dépendaient d'une part du nombre de refroidissements et de réchauffements qu'ils avaient subis, d'autre part des efforts auxquels ils avaient été soumis au cours de ces opérations, même s'ils n'atteignaient pas la limite d'élasticité. A ce point de vue, la méthode de Pulfrich [2] est avantageuse parce que l'orientation du prisme y est contrôlée en permanence.

Pour éviter la taille précise des angles des cristaux, et aussi pour utiliser des appareils existant au laboratoire [3], une méthode à

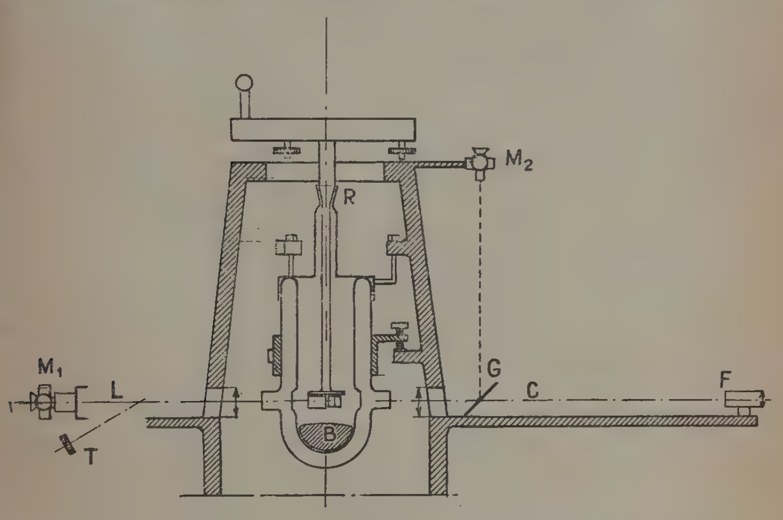


Fig. 1. — Schéma du goniomètre.

déviation constante a été choisie. La méthode de Wadsworth employée dans les spectrographes à I.-R. a l'avantage de donner une déviation nulle, ce qui permet de mesurer des indices de grandeurs très différentes.

Un miroir plan perpendiculaire au plan bissecteur du prisme annule exactement la déviation du faisceau de lumière parallèle si l'angle d'incidence est tel que le prisme soit au minimum de dévia-

(1) M. Barbaron. Etude du module de Young des métaux à basse température ; Diplôme Et. Sup. Paris, 1940. Des phénomènes de retard, d'hystérésis thermique et de trempe ont été mis en évidence.

(2) C. Pulfrich. *Wied. Ann.*, 1892, **45**, 609.

(3) Montés par Guillien et Goldet, pour la mesure des indices de réfraction des gaz liquéfiés. A. Goldet. *Ann. de Phys.*, 1938, **10**, 103.

tion. La méthode consiste à faire tourner l'ensemble prisme-miroir entre un collimateur et une lunette fixes et coaxiaux.

2° *Appareil.* — Un bâti unique très rigide porte tous les organes de l'appareil : collimateur C, fente F, lunette L de 1,30 m. de distance focale avec son micromètre M_1, grand cercle divisé de Chasselon muni de microscopes donnant facilement le milligrade et commandé à distance par la tige T, enfin le vase de Dewar en pyrex à quatre fenêtres parallèles soudées.

La lumière d'une lampe à vapeur de mercure SP 300 est concentrée sur la fente qui est constituée par deux lames de rasoir.

L'axe du cercle divisé se prolonge vers le bas par une tige portant un rodage à l'endroit où elle pénètre dans l'enceinte vidée. Plus bas,

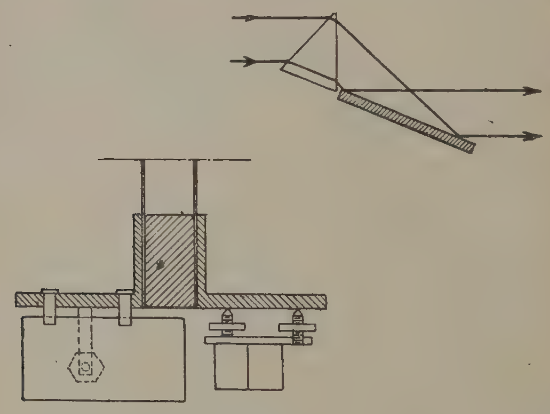


Fig. 2. — Dispositif du prisme, du miroir et du porte-cristal.

à l'extrémité d'un tube de maillechort est fixé le porte-cristal en cuivre ; celui-ci porte les vis calantes et ressorts nécessaires à la fixation et au réglage du miroir et du cristal.

Malgré des précautions, on ne peut pas toujours négliger les déformations de l'ensemble et il est nécessaire de les contrôler. A cet effet, on amène par rotation du cercle le miroir à réfléchir normalement le faisceau incident. La glace sans tain G renvoie la lumière vers l'oculaire à micromètre M_2. On n'a pas fait le même contrôle avec une face du prisme, mais une expérience a montré que l'orientation du prisme changeait peu par rapport à celle du miroir; l'erreur faite en négligeant cette différence est insignifiante.

On comptait au début utiliser deux vases concentriques, le grand vase Dewar servant de thermostat et un petit entourant le cristal servant à isoler celui-ci dans le vide avec entrée possible d'un gaz pour l'échange thermique. La réalisation de glaces soudées sur ce petit

vase de pyrex s'est avérée défectueuse; aussi n'a-t-il pas été utilisé. Le défaut d'équilibre thermique qui en résulte contribue à limiter la précision des résultats De plus, les mesures ne sont possibles que pendant le réchauffement.

3° *Température.* — Le refroidissement est obtenu en introduisant progressivement de l'azote liquide dans le fond du vase de Dewar qui est occupé par un bouilleur B au contact duquel l'azote se vaporise tant que le refroidissement n'est pas terminé.

Le vase est ensuite rendu étanche. Le liquide restant est évaporé par pompage. Le vide s'établit rapidement. Le réchauffement et les mesures commencent. Il faut environ trois heures pour atteindre la température de 0° C.

Un couple thermoélectrique cuivre-constantan est fixé sur le porte-cristal, un autre sur le cristal. Des essais ont été faits pour mesurer les écarts de température correspondant à diverses dispositions de ce second couple; il peut être collé directement sur le cristal, parfois dans un trou creusé dans la masse du cristal ou enrobé sous diverses protections thermiques.

La différence entre la température du cristal et celle qu'indique son couple convenablement placé n'atteint sans doute jamais 3° C. L'uniformité de la température dans le prisme lui-même, dont le volume était généralement de l'ordre du centimètre cube, était meilleure. On peut en juger en vérifiant qu'il n'y a pas d'élargissement de l'image de la fente.

Nous ne détaillerons pas les réglages optiques qui se font à moins d'un centigrade près; les erreurs ainsi introduites sont négligeables par rapport à celles de mesure de la température.

4° *Mesures.* — On mesure d'abord par réflexion l'angle du prisme; l'angle de réfraction r en est la moitié. On n'a utilisé que des cristaux dont la dilatation ne modifiait pas l'angle du prisme.

On mesure ensuite l'angle d'incidence i à la température ordinaire et dans le vide. On en déduit $n = \frac{\sin i}{\sin r}$. Quand l'indice de réfraction varie, il faut modifier i, faire tourner le cercle divisé, pour maintenir en place l'image de la fente dans le micromètre M_1. Des pointés sont également faits dans l'autre micromètre M_2 pour mesurer la déformation du support; ces pointés sont utilisés pour corriger l'angle i.

Dans le cas où la variation de i n'excède pas $\frac{300}{2,4}$ milligrades (mG) et où la déformation de la tige et du porte-cristal s'est avérée négligeable on peut laisser le cercle dans une position fixe et faire toutes les mesures sur le seul micromètre M_1 dont une division correspond à $\frac{1}{2,40}$ mG du cercle divisé.

Chaque expérience de réchauffement permet de faire environ

120 pointés également espacés dans l'échelle des températures et qui peuvent être répartis sur plusieurs longueurs d'onde. Les mesures préliminaires sont faites avec la raie verte du mercure 5460,7 Å, puis avec le doublet jaune 5769,6 Å, 5790,7 Å et la raie violette 4046,6 Å.

On n'obtient pas tout à fait la même courbe d'indice de réfraction en fonction de la température selon les conditions du refroidissement et la disposition du couple thermoélectrique. Aussi est-il indispensable de faire une série d'expériences en faisant varier ces conditions de façon à ce que les courbes ayant différents points de départ soient superposables.

5° *Précision.* — C'est cette évaluation par tâtonnement de la véritable température du prisme qui limite la précision des mesures. Quoique diminuant quand le réchauffement se ralentit, les erreurs possibles de ce fait dans la plus grande partie de l'intervalle de température dépassent l'ensemble des autres causes d'erreur.

En effet, pour les solides $\frac{dn}{dt}$ est généralement de l'ordre de 2.10^{-5} par degré C. Si l'on estime que des erreurs systématiques de 3° C sont possibles, l'erreur sur n peut atteindre 6.10^{-5}.

Les pointés sont faits à 1/2 et parfois 1/4 de milligrade près. En effet, avec des prismes de 1 cm. de largeur de faces, la limite de résolution de l'instrument est de 3 mG. Même si l'image est plus large (fente large, défauts de surface des prismes) on en pointe facilement le milieu. C'est ainsi qu'à la température ordinaire les pointés sont reproductibles à la précision des lectures sur le micromètre de la lunette ou sur celui du cercle gradué. La variation dn par milligrade étant de l'ordre de 10^{-5} pour les prismes employés, l'erreur absolue sur dn est inférieure à 10^{-5} ; elle est donc petite par rapport à l'erreur sur la détermination de la température.

En conséquence, les valeurs des indices de réfraction seront données avec 5 ou 4 décimales ; l'erreur est inférieure à 6 unités de la 5e décimale vers — 200° C et à 2 unités à l'autre bout de la courbe. La précision est peut-être meilleure étant donné la répétition des expériences dans des conditions variées.

CHAPITRE V

MESURES D'INDICES DE RÉFRACTION AUX BASSES TEMPÉRATURES

1° **Chlorure de sodium.** — Le prisme utilisé, d'environ 60° (67,18 G) a 12 mm. de haut et 13 mm. de largeur de faces. Il a été taillé par Mme Devaux-Morin, à la Sorbonne, ainsi que celui de fluorine.

Relativement à l'air à 16° C, on mesure un indice $n = 1,5477$ pour la radiation verte du mercure $\lambda = 5\,460$ Å. L'appareil mesurant avec plus de précision la variation d'indice avec la température que l'indice lui-même, on a choisi de prendre comme point de départ le résultat de la mesure de Martens [1] pour la même longueur d'onde 1,54745 relativement à l'air à 18° C, soit pour l'indice absolu $n = 1,54792$.

La figure 3 représente la courbe $n = f(t)$ obtenue pour $\lambda = 5\,460$ Å. On en tire les valeurs numériques suivantes :

t . . .	— 200	— 150	— 100	— 50	0	18° C
n . . .	1,55514	1,55381	1,55224	1,55040	1,54857	1,54792

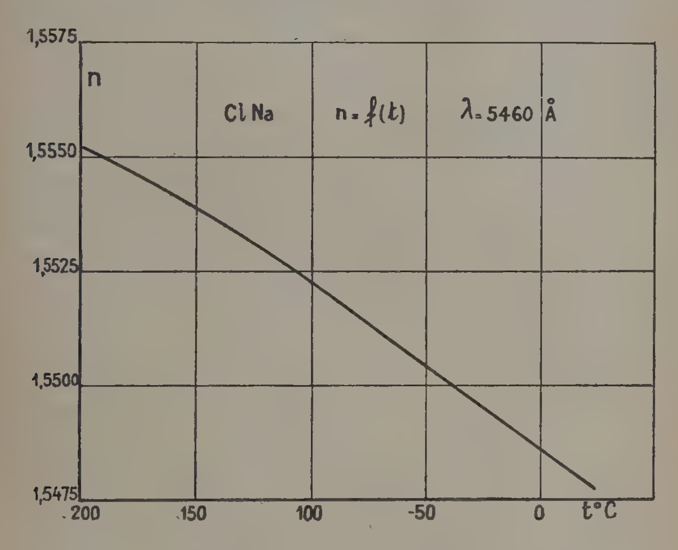


Fig. 3. — Indice de réfraction du chlorure de sodium en fonction de la température.

La courbe est pratiquement rectiligne de la température ordinaire à — 100° C ; au delà, elle s'incurve progressivement. Son sens de variation est bien celui qu'on peut déduire de l'influence de la dilatation, envisagée comme ne faisant varier que le nombre d'ions par unité de volume.

Pente. — Entre 0 et — 100° C la pente est constante et égale à — 3,67 (10^{-5}/°C). Ceci est en très bon accord avec les mesures de

(1) MARTENS. *Ann. de Physik*, 1902, **8**, 459.

Micheli (¹) qui trouve, pour $\lambda = 5\,890$ Å $\frac{dn}{dt} = -3{,}622$ soit pour l'indice absolu $\frac{dn}{dt} = -3{,}733$, d'où on peut déduire pour

$$\lambda = 5\,460 \text{ Å} \quad \frac{dn}{dt} = -3{,}68.$$

La pente de la courbe à — 200° C, mesurée graphiquement, n'est plus que de — 2,5 10^{-5}/°C.

Dispersion. — On a mesuré l'intervalle qui sépare les images fournies par la raie verte et par une des composantes $\lambda = 5\,791$ Å du doublet jaune du mercure. Cet intervalle est un peu plus petit à froid qu'à la température ordinaire ; mais la variation relative peut seulement être appréciée comme étant inférieure ou égale à 1/125. L'intervalle vert-violet décroît lui aussi à froid de 674,5 à 670 mG, soit 1/150 de sa valeur.

Le faisceau des courbes $n = f(t)$ pour les différentes longueurs d'onde s'élargit donc légèrement quand la température s'élève.

D'après ce que nous avons vu au chapitre III, on peut prévoir que la variation thermique du pouvoir rotatoire magnétique de ClNa doit être au plus de 1/150 entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide, ou plutôt de 90 o/o de cette quantité si on tient compte de l'anomalie magnéto-optique.

Réfraction spécifique. — On peut calculer dans le même intervalle de température l'expression $\frac{R}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho}$ grâce aux mesures de la densité ρ (²) qui varie selon la formule :

$$\rho = \rho_0 (1 - 11{,}2\ 10^{-5} t - 0{,}5\ 10^{-7} t^2)$$

valable entre — 184° C et 50° C.

Prenons 2,1680 comme valeur de la densité à 0° C, on obtient :

t . . .	— 200	— 150	— 100	— 50	0	18° C
ρ . . .	2,2122	2,2020	2,1912	2,1799	2,1680	2,1631
$\frac{R}{\rho}$ . .	0,14512	0,14550	0,14588	0,14623	0,14663	0,14681

On voit que la réfraction spécifique $\frac{R}{\rho}$ n'est pas constante comme l'indiquerait l'équation de Lorentz-Lorenz mais est une fonction régulièrement croissante de la température (fig. 4).

Si l'on envisage la même quantité comme fonction de ρ (fig. 4) on vérifie avec toute la précision disponible qu'on obtient une droite,

(¹) MICHELI. *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1902, **13**, 217.
(²) *Int. Crit. Tables*, 1928, **3**, 43.

c'est-à-dire que la réfraction spécifique est une fonction linéaire de la densité conformément à la théorie exposée au chapitre II.

Cette droite est représentée par l'équation :

$$\frac{R}{\rho} = 0{,}22126 - 0{,}0344\rho$$

elle permet de calculer l'indice de réfraction de ClNa dans tout ce domaine de température connaissant la seule densité.

Il serait intéressant de prolonger ces mesures à chaud, jusqu'à la

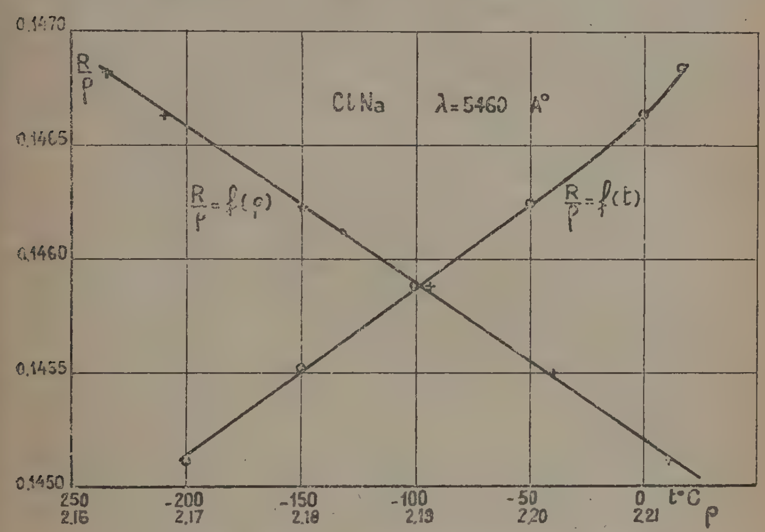


Fig. 4. — Réfraction spécifique du chlorure de sodium.

fusion et au delà, pour comparer le saut de R avec celui qui est prévu par la formule et voir comment se placent les points relatifs au liquide par rapport à la droite.

On peut affirmer qu'il soit permis d'extrapoler jusqu'à l'état liquide ou à l'état gazeux, c'est-à-dire de considérer le terme indépendant de ρ dans la formule comme représentant la réfraction spécifique des ions Na^+ et Cl^- isolés. Si on pouvait réaliser des variations de densité plus importantes que 2,5 o/o, la courbe perdrait peut-être de sa forme rectiligne. En effet, l'expression linéaire ne constitue que le début du développement limité de l'expression générale de Skavani, et d'autre part les autres causes de variation de $\frac{R}{\rho}$ ne varient sans doute pas avec la troisième puissance de l'inverse des distances interatomiques.

Comparaison avec la photoélasticité. — L'étude [1] de ce phénomène conduit à $\frac{dn}{d\rho} = 0{,}11$ pour λ_{Na} et à la température ordinaire.

Avec le $\frac{dn}{dt}$ mesuré $= -3{,}67\ 10^{-5}$ et le $\frac{d\rho}{dt}$ utilisé $= 24{,}4\ 10^{-5}$, on calcule $\frac{dn}{d\rho} = 0{,}147$. On obtient le même résultat en différenciant la formule utilisée ou en construisant la courbe $n = f(\rho)$. La précision des mesures ne permet pas d'évaluer une variation de $\frac{dn}{d\rho}$ avec la température.

Le léger désaccord entre les présentes mesures de $\frac{dn}{d\rho}$ et celles de Pockels est dû principalement à la différence des coefficients de dilatation utilisés ($4{,}06\ 10^{-5}$ au lieu de $3{,}76\ 10^{-5}$ ici) et accessoirement à la différence de longueurs d'onde.

2° **Fluorine** F_2Ca. — On obtient des résultats analogues aux précédents avec une variation d'indice trois fois plus petite (fig. 5 et 6).

t . .	-192	-150	-100	-50	0	$20°$ C
n . .	$1{,}4377$	$1{,}4374$	$1{,}4369$	$1{,}4363_1$	$1{,}4356_5$	$1{,}4353_8$
ρ . .	$3{,}2081_4$	$3{,}2048$	$3{,}1991$	$3{,}1918$	$3{,}1836$	$3{,}1800$
R . .	$0{,}26235$	$0{,}26220$	$0{,}26194$	$0{,}26162$	$0{,}26128$	$0{,}26115$
$\frac{R}{\rho}$ . .	$0{,}08177_7$	$0{,}08181_5$	$0{,}08187_9$	$0{,}08196_6$	$0{,}08207_1$	$0{,}08212_4$

L'équation $\frac{R}{\rho} = 0{,}12130 - 0{,}0123\rho$ est en accord avec les mesures où l'on fait varier n avec ρ soit par l'intermédiaire de la température, soit par celui de la compression.

3° **Chlorure d'ammonium**. — Beaucoup de propriétés [2] de ce cristal ont été étudiées à cause de la transformation qu'il subit vers $-31°$ C, mais pas son indice de réfraction.

La nature de la transformation a donné lieu à de nombreuses discussions. L'hypothèse de libre rotation des ions NH_4 telle que Pauling l'avait formulée ne s'est pas trouvée en accord avec l'énergie calorifique mise en jeu dans la transformation. L'hypothèse d'un passage ordre-désordre selon Frenkel d'abord contredite sous sa forme originelle par l'étude de l'effet Raman [3] a pu être précisée par l'étude du spectre infra-rouge de part et d'autre du point de transition [4] ;

[1] Pockels. *Wied. Ann.*, 1889, **37**, 389 ; 1890, **39**, 463.
[2] Pour des références, voir par ex. Bruce. *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, 706.
[3] Mlle L. Couture et J.-P. Mathieu. *Proc. Indian Ac. Sc.*, 1948, **28**, 401.
[4] E. L. Wagner et D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 296 et 305.

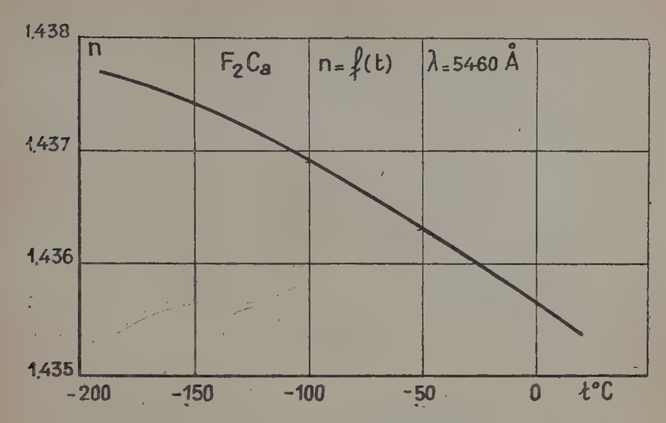


Fig. 5. — Indice de réfraction de la fluorine en fonction de la température.

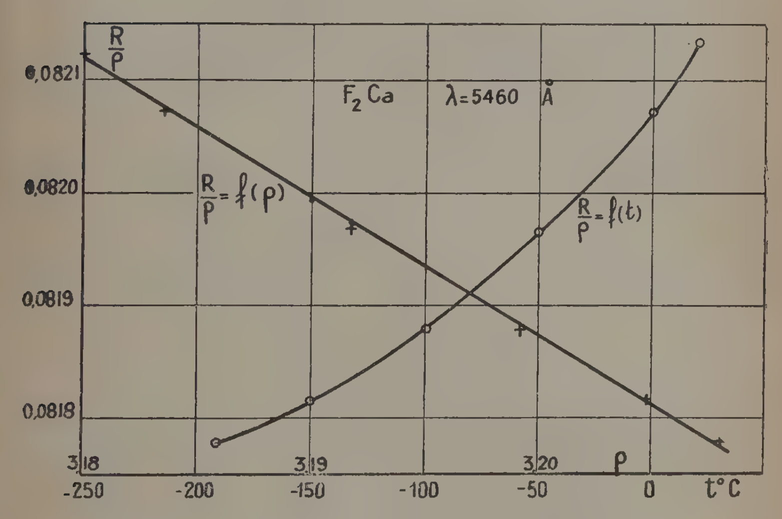


Fig. 6. — Réfraction spécifique de la fluorine.

le désordre ne porterait que sur les deux orientations possibles des tétraèdres NH_4.

Le passage au point de transformation donne lui-même lieu à des observations différentes, car il y a hystérésis avec coexistence de deux phases dans un intervalle de température d'autant plus large

(jusqu'à 10° C) que la température varie plus rapidement ; avec des mesures statiques, cet intervalle est réduit à peu près à zéro [1].

Le phénomène le plus proche de la réfraction est celui de la polarisation diélectrique. On dispose de deux mesures à peu près simultanées de la constante diélectrique, par Bruce et par Guillien [2]. Les deux courbes ont la même allure que celle que nous avons trouvée.

Nous avons utilisé un monocristal de $ClNH_4$ préparé, ainsi que ceux de $BrNH_4$, par Mme L. Couture-Mathieu et J.-P. Mathieu. Une fois polies, les faces sont très sensibles à l'humidité. Une heure d'exposition à l'atmosphère du laboratoire suffit à leur faire perdre leur transparence et à empêcher toute mesure. J'ai été conduit à utiliser une méthode de polissage approché mais rapide et à polir le cristal juste avant de terminer les réglages optiques et de le placer dans le vide.

Il est curieux de voir combien le monocristal est mou, plastique ; si on le laisse tomber, il est tordu par le choc ; après avoir poli la deuxième face, il faut retoucher la planéité de la première.

On a obtenu ainsi deux faces planes dont la plus petite mesurait 5 mm. × 10 mm., faisant un angle de 62,26 G, l'arête du prisme étant parallèle à une arête du cube initial.

On a protégé les faces polies par une couche assez mince de vernis Lumière.

On dispose d'une seule mesure précise de l'indice de réfraction de $ClNH_4$ et de sa densité par Wulf et Cameron [3]

$$n_D^{25} = 1,63851 \qquad \rho_4^{25} = 1,5274 \pm 0,003.$$

Nos propres mesures sont faites seulement à moins de 10^{-3} près à cause du défaut de planéité ; on a obtenu dans l'air à 15° C :

λ(mμ)	578	546	405
n	$1,640_1$	$1,643_1$	$1,659_5$

ce qui est en accord avec la mesure précédente compte tenu des $\frac{dn}{dt}$ trouvés. On en déduit comme point de départ à 25° C pour λ = 5 460 Å et dans le vide $n = 1,64300$.

Variation thermique. — Les mesures sont facilitées par la grandeur exceptionnelle de l'effet à mesurer ; $\frac{dn}{dt}$ est un des plus grands

(1) A. Smits, J. A. A. Ketelaar et G. J. Muller. *Z. f. Phys. Chem.*, 1936, **175** A, 359.

(2) R. Guillien. *C. R.*, 1939, **208**, 1561.

(3) Wulf et Cameron. *Z. Phys. Chem.*, 1930, B, **10**, 355.

que l'on connaisse : plus de 6 fois celui de la fluorine à la température ordinaire.

Si l'image de la fente est large, on peut cependant en suivre les déplacements avec précision en mettant à profit la structure de l'image pour en pointer un détail plus lumineux qui se conserve indépendamment de la température.

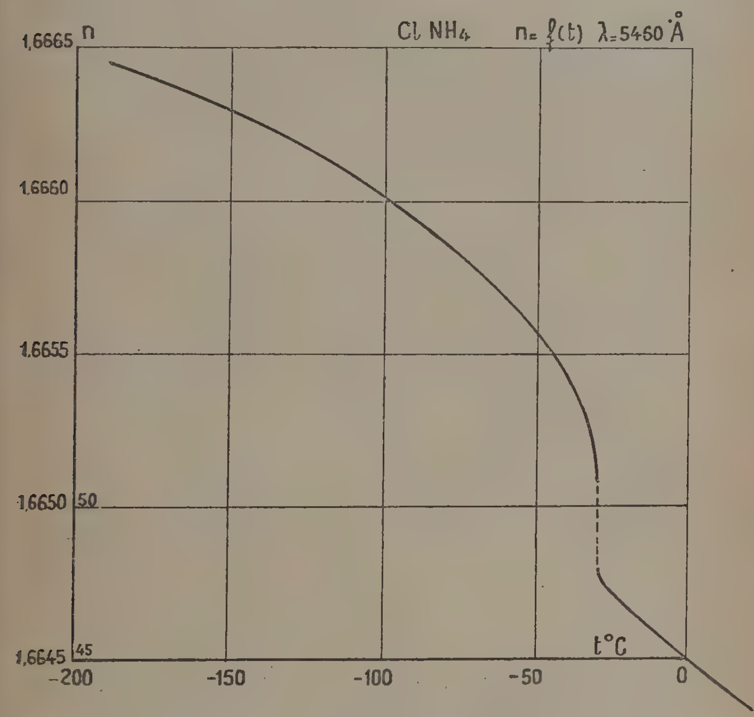


Fig. 7. — Indice de réfraction du chlorure d'ammonium en fonction de la température.

Les mesures ont lieu seulement lors du réchauffement lent. L'indice diminue constamment avec une chute brusque au point de transformation. Cette chute est annoncée par une variation de plus en plus rapide, d'allure exponentielle (fig. 7).

A — 30° C le cristal devient opaque, ou plutôt tellement diffusant que toute image de la fente disparaît. Elle réapparaît à — 29,5° C avec un décalage important et une variation encore rapide. A partir de — 20° C la variation devient linéaire.

La température de fin de transformation se trouve ici de 1° C plus

élevée que dans les mesures statiques, sans doute à cause du fait que nos mesures sont dynamiques. La présence de traces d'impuretés peut avoir le même effet (Crenshaw et Ritter).

La disparition de l'image entre — 30° C et — 29°5 C ne peut être due qu'à l'existence de domaines hétérogènes ayant des dimensions grandes par rapport à celles des ions et en accord avec les observations sur la coexistence de deux phases. En dehors de ce court intervalle, les images conservent toute leur netteté. Ceci doit être rapproché des observations du spectre infra-rouge (Reinkeber-Pohlman) selon lesquelles les fréquences caractéristiques à 5,7 μ et 6,9 μ disparaissent pendant la transformation et réapparaissent après, un peu à côté.

t	n	R	ρ	R/ρ
— 190	1,6645	0,37116		
— 150	1,6629	0,37046		
— 100	1,6601	0,36920		
— 72	1,6579	0,36824	1,6244	0,22669
— 56	564	756	160	745
— 40	543	664	044	852
— 36	535	631	1,5991	907
— 32	524	581	908	995
— 30	508	509	776	0,23142
— 29,5	480	387	611	308
— 28	478	375	587	336
— 24	471	346	545	381
— 16	463	309	476	462
0	449	248	390	653
+ 25	1,6430	0,36163	1,5274	0,23676

Pente. — Entre — 190° C et — 150° C, $\frac{dn}{dt} = - 4(10^{-5}/°C)$ ce qui est déjà comparable au cas des liquides à la température ordinaire. Puis la pente augmente régulièrement en valeur absolue (— 5,7 entre — 150° C et — 100° C) pour atteindre — 80 entre — 32° C et — 30° C. Le saut lors de la transformation est $\Delta n = 275\ 10^{-5}$ ce qui correspondrait à $\frac{dn}{dt} \geqslant 550$.

Ces mesures ne permettent pas de préciser si la courbe est continue ou présente une partie verticale. Au-dessus du point de transformation, la pente de la courbe est de — 18 entre — 29°5 C et — 28° C, enfin de — 7,7 jusqu'à la température ordinaire.

Dispersion. — L'étalement des images n'a pas permis de pointer l'image violette. L'intervalle entre l'image verte et l'image jaune (non résolue) est de 146 mG, correspondant à $\Delta n = 305\ 10^{-5}$ à la température ordinaire ; on trouve sensiblement la même valeur à la température de l'air liquide. On ne trouve pas de variation sûre de part et d'autre du saut. Il ne faut donc pas s'attendre à une grande variation de la rotativité magnétique au cours de la transformation.

Réfraction spécifique. — Les cristaux de $ClNH_4$ sont particulièrement avantageux pour la vérification précise de la théorie proposée pour expliquer les variations de la réfraction spécifique. En effet, ce cristal subit une grande variation de densité (1/15) tant de façon continue que par un saut; il conserve le même système cristallin (cubique, type ClCs) ; enfin les variations de n sont importantes (0,02).

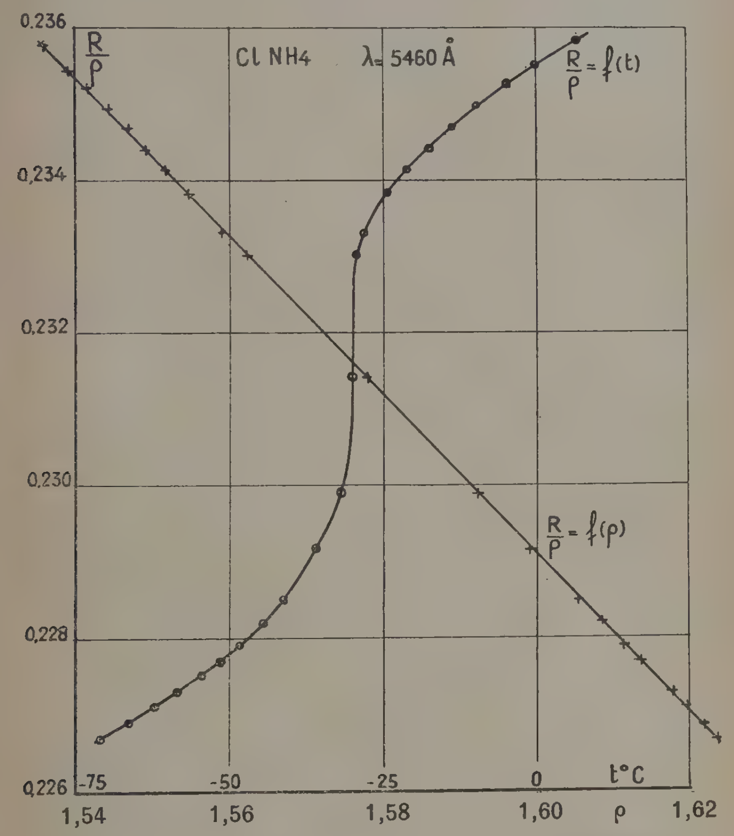


Fig. 8. — Réfraction spécifique du chlorure d'ammonium.

On a utilisé les mesures de dilatation de Simon et Bergmann, non sur des fibres, mais sur de petits cristaux agglomérés. On peut en déduire les variations de densité qui figurent dans le tableau précédent. La valeur de ρ à 25° C résulte d'une extrapolation peu sûre et fournit une valeur aberrante de $\frac{R}{\rho}$.

La courbe $\frac{R}{\rho} = f(t)$ (fig. 8) montre combien la relation de Lorentz-

Lorenz est inadéquate ; elle varie considérablement de façon comparable à la densité et en présentant le même saut.

On vérifie une fois de plus que la réfraction spécifique est une fonction croissante de t et que le saut est en sens inverse de celui de la densité.

Par contre, la courbe $\frac{R}{\rho} = f(\rho)$ (fig. 8) est assimilable à une droite, de façon tout à fait satisfaisante. La réfraction spécifique est une fonction linéaire et décroissante de la densité. Elle est représentée par l'équation :

$$\frac{R}{\rho} = 0{,}3975_7 - 0{,}1053\rho.$$

Les deux constantes de cette équation sont les plus grandes parmi celles des cristaux étudiés.

L'application de la théorie de Onsager-Böttcher conduit à rechercher s'il existe une relation linéaire entre $\frac{n^2}{(n^2-1)(2n^2+1)}$ et $\frac{n^2-1}{2n^2-1}$. La courbe n'est pas bien rectiligne, mais surtout sa variation n'a pas lieu dans un sens compatible avec des polarisabilités et des rayons atomiques positifs.

Il n'existe pas de mesure de photoélasticité sur $ClNH_4$; remarquons que ni $\frac{dn}{d\rho}$ ni $\rho\frac{dn}{d\rho}$ ne sont constants. A la température ordinaire $\rho\frac{dn}{d\rho} = 0{,}25_4$.

Comparaison avec la polarisation diélectrique. — La courbe de variation thermique de la constante diélectrique trouvée par Guillien a tout à fait la même allure que celle de n, mais avec un sens inverse de variation.

Par contre, les réfractions spécifiques $\frac{R_\varepsilon}{\rho}$ et $\frac{R_n}{\rho}$ sont toutes deux des fonctions croissantes de la température et décroissantes de la densité. La variation de R_ε est beaucoup plus rapide (près de 3 fois plus rapide) que celle de R_n. Il n'est cependant pas justifié dans l'étude de la polarisation diélectrique de supposer constante la polarisation électronique spécifique.

Les grandeurs $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\rho}$ sont les grandeurs fondamentales de la polarisation, dont ε et n sont dérivées.

4° **Bromure d'ammonium.** — Ce cristal cubique, semblable au chlorure d'ammonium, a donné lieu aux mêmes études. Les différences avec celui-ci tiennent à ce que la transformation se produit à — 38°,8 C, qu'elle s'accompagne d'une dilatation lors du refroidissement et que le cristal devient quadratique et biréfringent, ainsi que le prouve l'étude de sa structure aux rayons X.

Mme L. Couture-Mathieu et J.-P. Mathieu (1) ont montré, par l'ob-servation d'un monocristal en lumière convergente entre nicols croi-sés, que le bromure d'ammonium se transformait à froid en un agré-gat de microcristaux dont l'axe quaternaire est orienté de façon désordonnée suivant l'une des trois directions possibles.

Nous avons d'abord utilisé un de ces cristaux, taillé en prisme, en conservant une face naturelle, l'autre face étant parallèle à une arête du cube. L'angle réfringent était de 67,15 G. Le cristal est aussi mou que celui de $ClNH_4$ et aussi altérable à l'air ; il se polit de la même façon à la main.

On a trouvé pour l'indice de réfraction dans l'air à 15° C.

$\lambda(m\mu)$	578	546	405
n	1,715	1,719	1,743

ce qui est une grandeur exceptionnelle pour un cristal incolore.

Wulf et Cameron ont aussi mesuré n pour λ_{Na} et à 25° C, $n = 1,17239$, ainsi que la densité $\rho = 2,4295 \pm 0,0009$. Simon et Bergmann ont étudié la dilatation.

Résultats pour le premier prisme. — Au-dessous de — 38° C, le cristal cesse de donner une image de la fente. Pourtant, il n'est pas opaque. En enlevant l'oculaire de la lunette de visée, on voit que la lumière est répartie dans un faisceau divergent de plusieurs degrés d'ouverture. Le cristal est opalescent. Au réchauffement, il retrouve brusquement toute sa transparence à partir de — 33° C.

Plusieurs essais ont été effectués pour obtenir une température plus homogène et plus lentement variable. On a plongé le cristal dans de l'acétone. Les pointés n'étaient pas faisables tant que la température n'atteignait pas celle de la fin de la transformation.

L'indice de réfraction varie de façon linéaire entre — 23° C et la température ordinaire, en décroissant. Les valeurs en seront données plus loin. Le coefficient de variation thermique est le plus grand qui soit enregistré $\frac{dn}{dt} = - 9,6\ 10^{-5}/°C$.

On vérifie là encore que la réfraction spécifique est une fonction croissante de la température, décroissante de la densité :

$$\frac{R}{\rho} = 0,215 - 0,022\rho.$$

Discussion. — Le manque de transparence du cristal froid s'explique clairement par sa transformation en un agrégat de microcristaux diversement orientés. Cherchons à quelles conditions un prisme cons-

(1) *Journ. de Phys.*, 1949, 8, 10, 17 s.

titué de domaines parallélipipédiques quadratiques est susceptible de donner des images.

Un tel cristal a trois directions privilégiées qui sont les arêtes du cube initial ; supposons que l'arête du prisme soit l'une de ces directions.

Si le faisceau incident de lumière parallèle rencontre une face qui n'a pas d'orientation particulière, dès l'entrée de la première couche de domaines on obtient six directions différentes de rayons réfractés ; on voit facilement sur un dessin que la traversée de chaque nouvelle couche mosaïque est susceptible d'introduire de nouvelles directions de réfractés, de sorte que le faisceau peut être considérablement élargi.

C'est un tel effet qui doit se produire aussi dans $ClNH_4$ pendant la coexistence des deux phases d'inégal volume spécifique. Ces deux cristaux ne doivent de conserver leur cohésion qu'à leur grande plasticité.

Si la face d'entrée du prisme est une face du cube initial le nombre de directions de réfractés est encore de six dans la première couche et il se multiplie aussi bien par la suite. Ceci explique le résultat de l'expérience faite avec le premier prisme.

Si l'on remarque que les seuls rayons qui puissent se propager en ligne droite dans le cristal sont ceux dont les vibrations ont lieu dans l'une des trois directions privilégiées, on peut envisager les deux solutions suivantes au problème posé.

2e prisme. — Le faisceau incident est normal à une face naturelle. Il n'y a qu'une direction de réfractés dans le cristal. Chaque pinceau de lumière comporte deux directions privilégiées de vibrations ; chacune de ces vibrations traverse sur un tiers du parcours total un cristal biréfringent en vibrant le long de l'axe optique : l'agrégat équivaut à un cristal homogène d'indice $\frac{2n_0 + n_e}{3}$.

A la couche de sortie, trois possibilités peuvent se produire pour chacune des deux directions de vibration : une donne naissance à une réfraction avec l'indice n_e, deux avec l'indice n_0.

En définitive, on doit obtenir à la sortie deux faisceaux de lumière parallèle, celui qui correspond à n_0 étant deux fois plus intense que l'autre, mais aucune des deux images n'étant polarisée. Ce résultat paradoxal s'ajoute à celui de réfractions qui ne correspondent pas à l'indice moyen du cristal.

On a taillé ainsi un prisme dans le premier cristal ; son angle est d'environ 30 G. Par tâtonnements, on règle son orientation de façon à ce que, à la température ordinaire, la déviation totale soit nulle et la face d'entrée normale au faisceau incident [1].

[1] A basse température il s'introduit un défaut d'orientation d'environ 0,2 G.

On trouve qu'au-dessous du point de transformation ce prisme permet d'obtenir des images, mais encore trop diffuses pour être utilisables, même en lumière polarisée. On peut seulement affirmer que le ou les indices diminuent au cours du réchauffement.

Pour expliquer ce résultat on peut songer à mettre en doute l'hypothèse selon laquelle les cloisons des domaines sont parallèles aux faces du cube. Mais si ce n'était pas le cas, il est probable que l'expérience de la croix noire ne serait pas réalisable; le succès de cette expérience montre non seulement qu'il y a possibilité d'interférence entre les rayons ayant traversé un tel empilement hétérogène, mais que des rayons légèrement inclinés sur la normale à une face naturelle peuvent se propager dans le cristal.

La raison la plus probable est la perturbation assez profonde que produit tout polissage d'un cristal : il n'existe plus d'orientation uniforme des couches superficielles ; la transformation peut y produire un désordre complet. Enfin, il a pu se produire un défaut d'orientation de la face d'entrée par rapport au réseau cristallin à cause des nombreuses opérations de polissage.

3[e] PRISME. — Pour éviter le défaut précédent et utiliser un prisme au minimum de déviation (méthode pour laquelle le réfractomètre est conçu), j'ai fait tailler par Mme Devaux-Morin un nouveau prisme dans un autre cristal. L'arête est une des directions privilégiées ; les deux faces sont également inclinées sur les faces naturelles du cube; l'angle est de 29,0 G. Il a été nécessaire de le repolir comme les autres au moment de l'emploi.

Appelons 1 l'intensité du faisceau incident, et symbolisons une réfraction par l'intensité du faisceau considéré et l'indice avec lequel elle se produit ; le produit de deux symboles représente la succession de deux réfractions.

1° Rayons incidents dont la vibration a lieu parallèlement à l'arête du prisme $\left(\text{intensité } \frac{1}{2}\right)$. Il existe deux réfractions qui donnent des rayons se propageant dans le prisme normalement à son plan bissecteur, ce sont $\frac{1}{6}\, n_e$ et $\frac{2}{6}\, n_0$. Leurs possibilités de sortie sont représentées par le schéma

$$\frac{1}{6}\, n_e \times \begin{cases} \frac{1}{3}\, n_e = \frac{1}{18}\, n_e n_e \\ \frac{2}{3}\, n_0 \end{cases}$$

$$\frac{2}{6}\, n_0 \times \begin{cases} \frac{1}{3}\, n_e \\ \frac{2}{3}\, n_0 = \frac{4}{18}\, n_0 n_0 \end{cases}$$

Les rayons qui subissent des réfactions inégales à l'entrée et à la sortie ($n_e n_0$ et $n_0 n_e$) ne sont pas utilisés dans l'appareil.

2° Rayons incidents dont la vibration est perpendiculaire à l'arête du prisme $\left(\text{intensité}\ \frac{1}{2}\right)$. Les deux tiers subissent des réfractions avec un indice non principal et sont donc diffusés. Le reste subit une réfraction ordinaire $\left(\frac{1}{6}\, n_0\right)$, ce qui donne à la sortie : $\frac{1}{6}\, n_0 \times \frac{1}{3}\, n_e$ invi-

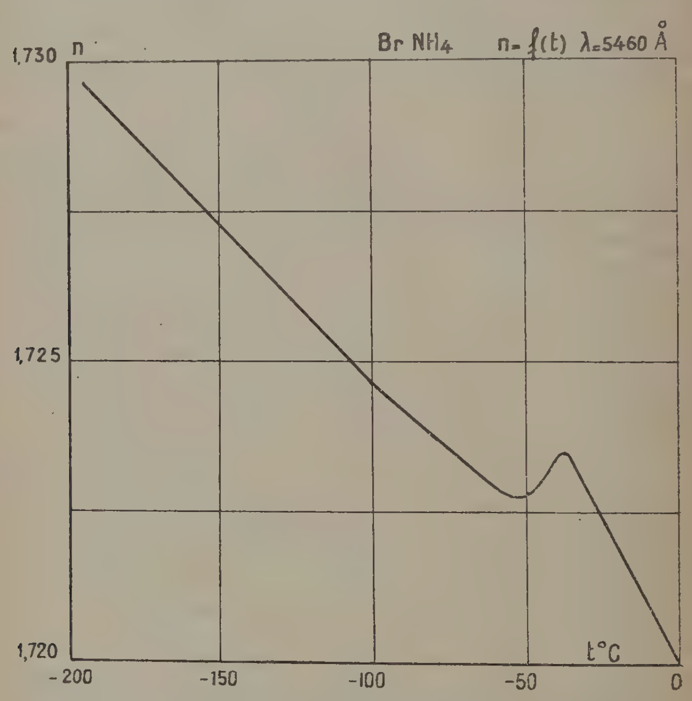


Fig. 9. — Indice de réfraction du bromure d'ammonium en fonction de la température.

sible et $\frac{1}{6}\, n_0 \times \frac{2}{3}\, n_0 = \frac{2}{18}\, n_0 n_0$ qui s'ajoute à la double réfraction ordinaire ci-dessus.

Au total on doit obtenir une image ordinaire d'intensité $\frac{1}{3}$ et de taux de polarisation $\frac{1}{3}$ et une faible image extraordinaire $\left(\frac{1}{18}\right)$ où les vibrations sont perpendiculaires à l'arête.

L'expérience a en effet montré cette première image très polarisée. Elle est assez nette pour permettre de bons pointés. Mais il existe un

ond continu assez intense. En polarisant le faisceau (vibrations perendiculaires à l'arête) l'image devient indiscernable et l'autre image xtraordinaire n'est pas non plus visible. Cependant la biréfringence oit être faible.

La figure 9 représente donc les variations du seul indice ordinaire. basse température, la courbe est à peu près droite, sa pente est de – 5,3 10^{-5}/°C. Puis elle passe par un minimum, suivi d'une crête. a courbe a dans l'ensemble la même forme que celle de la densité n fonction de la température, qui est connue entre — 80° et — 6° C; i les crêtes se produisent sensiblement à la même température — 38° C), le minimum de n a lieu vers — 53° C et celui de ρ vers – 63° C. Il est difficile d'en tirer des conclusions, surtout en l'abence de mesures de n_e.

Comme le cristal de $ClNH_4$, celui de $BrNH_4$ devient « opaque » ntre — 42° et — 38° C, au cours de la remontée de la courbe. Il semle que la forme de cette remontée dépende un peu de la vitesse de échauffement.

t	n	R	ρ	R/ρ
— 190	1,7294	0,39890		
— 150	273	802		
— 100	246	689		
— 80	237	652	2,4450	0,16217$_5$
— 70	233	635	440	217
— 60	229	618	439	211
— 50	228	614	455	199
— 45	230	622	475	189
— 40	233	635	515	168
— 35	234	639	521	165
— 20	219	576	472	172
— 0	200	497	393	192

De la réfraction spécifique ordinaire, au-dessous de — 42° C, nous irons seulement que ses variations en fonction de t ont la même llure que celles de ρ changées de sens et que ses variations en fonction e la densité sont dans le sens habituel, la courbe présentant succesvement un point anguleux au moment de la transformation, puis ne partie rectiligne trois fois plus inclinée que celle qui représente cristal isotrope, enfin l'amorce d'un tournant au minimum de dené.

On peut apprécier d'après les résultats de Guillien la variation ermique de la polarisation diélectrique spécifique moyenne. Contraiment à la réfraction spécifique ordinaire c'est une fonction constamient croissante de t. Il n'existe pas de mesure de constantes diélecques sur des monocristaux de $BrNH_4$.

5° **Blende.** — On a disposé d'un échantillon de sulfure de zinc cristallisé (système cubique) ayant la forme d'une lame de 1,3 mm. d'épaisseur et de 1 cm² de surface ; sa teinte est vert clair.

Un bord de la lame est rectiligne sur 8 mm. de long et taillé en biseau, formant un prisme dont l'angle est de 31,82 G. A cause de la faible largeur des faces, les images sont très étalées et peu brillantes.

L'étude de la variation thermique de l'indice de réfraction a été faite par Maria Mell [1] entre la température ordinaire et 700° C, température à laquelle la blende perd pratiquement toute transparence dans le visible. De plus, une mesure a été faite à — 78° C et une à — 138° C. L'indice qui est exceptionnellement grand à cause de la proximité de la région d'absorption ne cesse de croître en même temps

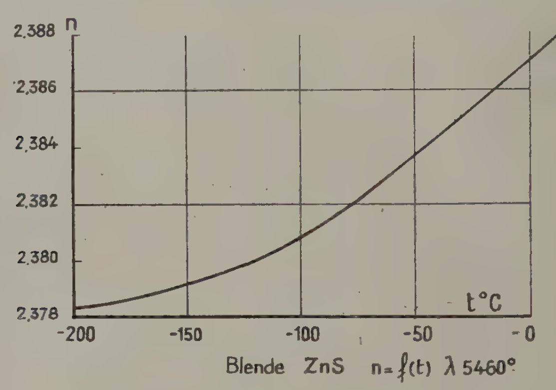


Fig. 10. — Indice de réfraction de la blende en fonction de la température.

que l'absorption quand la température s'élève. Par exemple pour $\lambda = 5\,460$ Å et à 10^{-3} près :

$$n = 2,3870(1 + 2,7508\ 10^{-5}t + 11,1\ 10^{-9}t^2).$$

L'indice de notre échantillon [2] était $n = 2,391$ à 15_0 C. Etant donnée la précision, le point de départ a été ajusté pour faciliter la comparaison avec les résultats de M. Mell.

La courbe $n = f(t)$ que nous avons trouvée (fig. 10) est très concave vers le haut. Sa courbure est beaucoup plus grande que ne l'indiquerait l'équation ci-dessus appliquée aux basses températures. Sa pente ne cesse de diminuer quand la température s'abaisse. Elle

(1) M. Mell. *Z. f. Phys.*, 1923, **15**, 244.
(2) La différence d'indices entre deux échantillons peut atteindre 0,02.

passe de 7.10^{-5} à 0° C à 5.10^{-5} à — 100° C et devient inférieure à 10^{-5} vers — 200° C.

Dans le même intervalle de température la différence d'indice du vert au jaune diminue d'environ 2,5 o/o.

Nous avons pris pour la densité la valeur $\rho = 4{,}06$ à 0° C. La dilatation de la blende a été mesurée par Adenstedt [1] jusqu'à la température de l'hydrogène liquide, de 20° en 20° C. Il semble que le coefficient de dilatation s'annule vers — 210° C et change de signe.

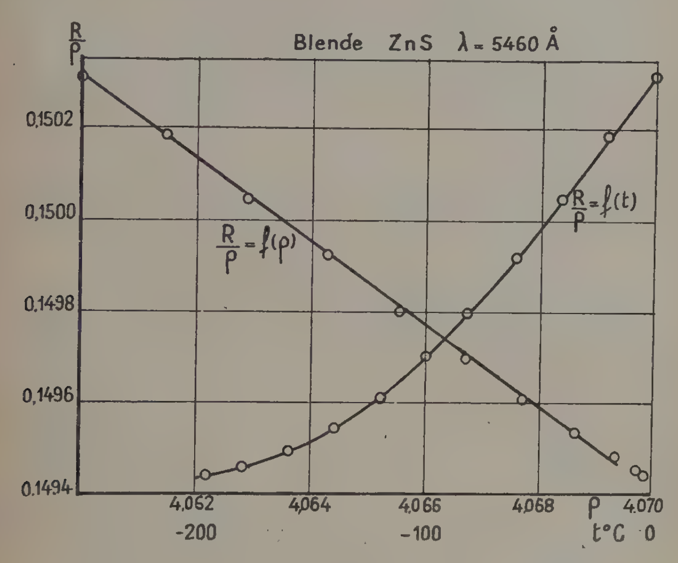


Fig. 11. — Réfraction spécifique de la blende.

Le tableau suivant donne en fonction de la température les valeurs trouvées pour n et calculées pour la réfraction $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, la densité et la réfraction spécifique R/ρ :

t	n	R	ρ	R/ρ
0	2,3870	0,61028	4,06	0,15031
— 40	2,3843	0,60962	4,0629	0,15004
— 80	2,3818	0,60902	4,0655	0,14980
— 120	2,3800	0,60858	4,0677	0,14961
— 160	2,37895	0,60832	4,0693	0,14949
— 195	2,3784	0,60819	4,0699	0,14941

[1] H. Adenstedt. *Ann. d. Phys.*, 1936, **36**, 69.

La réfraction spécifique (fig. 11) n'est pas constante; elle est liée à la densité par la fonction linéaire décroissante :

$$\frac{R}{\rho} = 0{,}52180 - 0{,}091_5\rho.$$

L'absence de mesures de dilatation au-dessus de la température ordinaire ne permet pas de vérifier si cette équation rend compte des mesures de M. Mell.

On voit néanmoins qu'il est possible de représenter la variation thermique de l'indice de réfraction sans faire intervenir le déplacement de la limite d'absorption ou une variation hypothétique de la fréquence propre d'absorption ultra-violette. Ces quantités ont d'ailleurs des valeurs très nettement distinctes, respectivement 10 mμ environ et 6,3 mμ pour 600° C; enfin, les courbes d'absorption obtenues par M. Mell présentent un maximum secondaire vers 650 mμ dont la position ne dépend pas de la température.

La théorie du déplacement des fréquences propres d'absorption ultra-violette comme cause principale de la variation thermique de l'indice de réfraction manque donc de fondement. On ne peut parler que de bande fictive et sans contrôle expérimental possible tant qu'on n'atteint pas l'autre côté de la bande d'absorption. Encore le renforcement et l'élargissement semblent-ils être l'élément prépondérant.

6° **Plexiglas**. — On désigne ainsi une matière plastique incolore, le métacrylate de méthyle polymérisé. Dans une plaque provenant de Alsthom, Mlle Lenoble, aide-technique au laboratoire, a taillé et poli un prisme de 21 mm. de largeur de faces et de 11 mm. de haut. L'angle réfringent est de 64,18 G.

C'est un corps qui n'est pas parfaitement défini. Ses propriétés varient d'une part suivant la préparation (son indice de réfraction est généralement compris entre 1,49 et 1,51 à la température ordinaire et pour λ_{Na}), d'autre part suivant l'histoire de l'échantillon [1].

Le prisme utilisé avait été maintenu trois mois en atmosphère desséchante pour enlever toute trace d'eau qui peut diffuser dans la masse. Il n'a jamais été chauffé au-dessus de la température ordinaire. Ainsi traité, il a subi les refroidissements nécessaires aux mesures sans subir de variation irréversible appréciable de ses propriétés optiques, sans apparition de biréfringence. Ce n'est qu'entre 60° et 90° C qu'interviennent des transformations [2] où le facteur temps joue un rôle considérable.

[1] Par exemple l'application d'une force produit une biréfringence, mais sa suppression laisse subsister une biréfringence de signe contraire. A. Cotton, G. Courtot, J. Guillemin. *C. R.*, 1938, **207**, 313.
[2] Richard, Wiley et Brauer. *J. of Polymer Sc.*, 1948, **3**, 455.

On a trouvé pour l'indice de réfraction dans l'air à 15° C :

$\lambda(m\mu)$	578	546	404
n	1,494	$1,495_5$	1,505

Sa variation thermique est extrêmement grande (environ 10^{-4}/°C) à cause de la grandeur de la dilatation. Le résultat des expériences

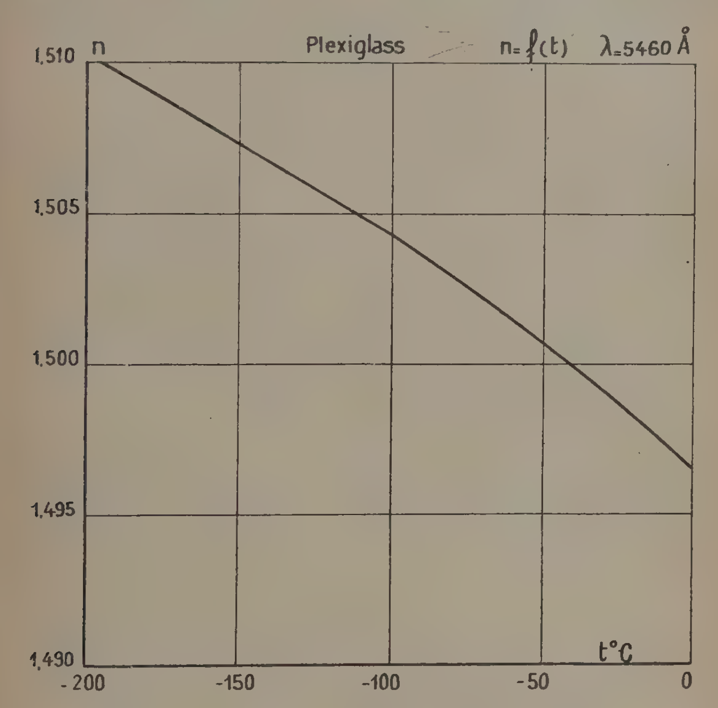


Fig. 12. — Indice de réfraction du plexiglas en fonction de la température.

pour $\lambda = 5460$ Å est résumé dans le tableau ci-dessous et dans la figure 12.

t . . .	— 196	— 150	— 100	— 50	0	+ 15° C
n. . . .	1,5100	1,5073	1,5044	1,5009	1,4965	1,4950

A froid, la courbure et la pente (0,6 10^{-4}/°C) sont moins prononcées qu'à la température ordinaire.

Le plexiglas est le seul exemple de solide dont la dispersion augmente au refroidissement. Les différences d'indice du vert au jaune

aussi bien que du vert au violet augmentent de 4 o/o de 15° C à — 196° C.

Le plexiglas se comporte ici comme les liquides à cause de son grand coefficient de dilatation. Ce résultat est prévisible à partir de la constance approchée de la dispersion spécifique ou plutôt d'une légère décroissance en fonction de la densité.

On manque de données pour calculer les variations de la réfraction spécifique. Avec l'aide de A. Kovacs, j'ai mesuré la densité de l'échantillon utilisé, $\rho = 1{,}186$ à 17° C, le coefficient de dilatation cubique à 20° C, $2{,}77\ 10^{-4}$ et le coefficient moyen de dilatation cubique entre 17° C et — 196° C, $1{,}34\ 10^{-4}$.

On obtient ainsi pour la densité dans l'azote liquide la valeur $\rho = 1{,}220$. Entre les deux températures extrêmes, la réfraction spécifique est une fonction croissante de la température (passant de 0,2451 à 0,2457) et décroissante de la densité.

7° **Verres**. — Je n'ai pas fait de mesures sur les verres minéraux, car des mesures très étendues ont été effectuées par Molby (1) aux basses températures et par Peters (2) au delà du ramollissement. Ces auteurs mesurent par la méthode interférométrique les variations d'indice de réfraction et la dilatation de nombreuses sortes de verres. Mais la densité n'est pas indiquée.

Molby trouve généralement un minimum de l'indice de réfraction pour une certaine température qui dépend d'ailleurs de la longueur d'onde utilisée. D'après Pockels, l'auteur attribue le changement du sens de variation de n à la prédominance de l'influence de la dilatation ou de celle des déplacements supposés des bandes d'absorption ultra-violettes avec la température.

Nous avons déjà critiqué cette interprétation. Si on construit les courbes de variation de la réfraction spécifique en fonction de la densité, on obtient une courbe uniforme décroissante, presque rectiligne, légèrement concave vers le haut. Ce résultat semble donc général pour les solides, indépendamment du sens de variation de l'indice de réfraction.

Opérant le même calcul avec les résultats de Peters on obtient deux segments de droite, le coude, très net, correspondant au début du ramollissement.

8° **Quartz**. — Les mesures ont été publiées ailleurs (3). On trouve :

t.	— 200	— 150	— 100	— 50	0	50° C
n_0	1,54785	1,54759	1,54732	1,54702	1,54669	1,54637
n_e	1,55724	1,55694	1,55662	1,55627	1,55589	1,55552
$(n_e - n_0)10^5$.	939	935	930	925	920	915

(1) Molby. *J. Opt. Soc. Am.*, 1949, **39**, 7, 600.
(2) Peters. *Sci. Pap. Bur. St.*, 1926, **20**, 635.
(3) M. Barbaron. *C. R.*, 1948, **226**, 1443.

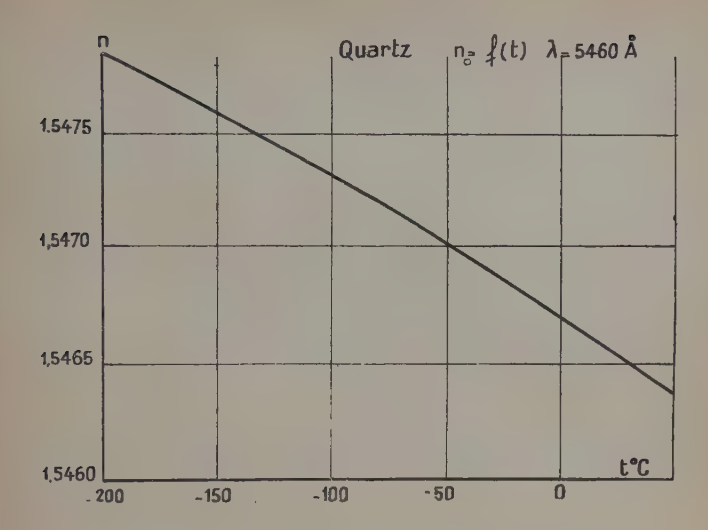


Fig. 13. — Indice ordinaire du quartz en fonction de la température.

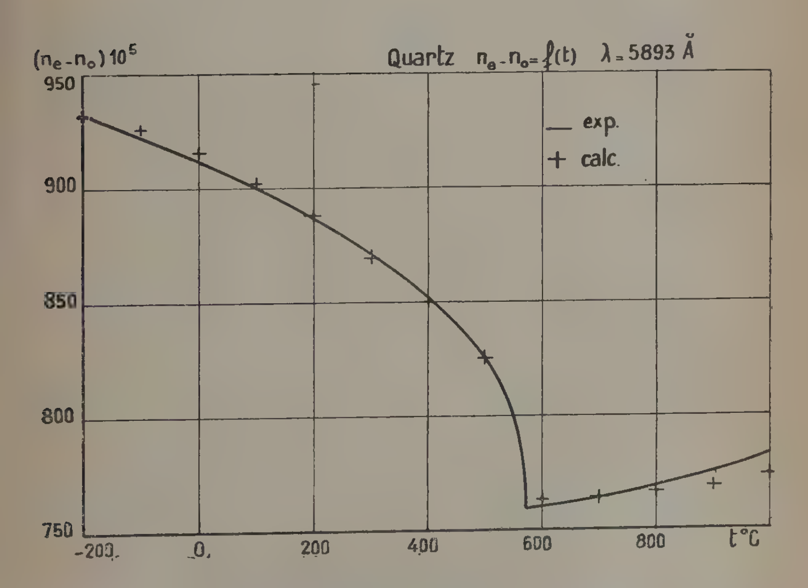


Fig. 14. — Variation thermique de la biréfringence du quartz (exp. et calc.).

Des mesures à peu près contemporaines de celles-ci ont été effectuées par Radhakrishnan [1] par la méthode interférométrique dans le même domaine de température. Elles portent sur le seul indice ordinaire et indiquent une variation un peu plus faible ; la pente moyenne est de — 0,50 $10^{-5}/^{\circ}C$ d'où un écart total à froid de 10^{-4} entre les deux mesures, légèrement supérieur aux erreurs de mesure (ici environ 3.10^{-5}).

On peut déduire de la faible variation de la dispersion $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right.$ ne change que d'environ 1/400 pour 200° C) que la rotation magnétique du quartz ne doit que très peu varier à basse température. La mesure directe [2], au-dessus de la température ordinaire, du coefficient de température de la rotation magnétique donne la valeur $1{,}1.10^{-4}/^{\circ}C$.

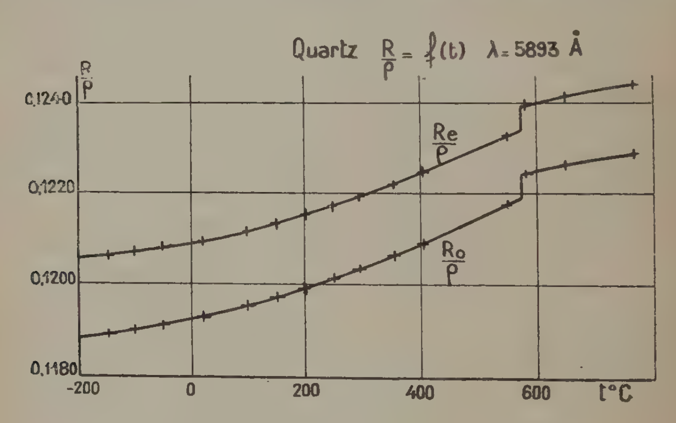


Fig. 15. — Réfractions spécifiques du quartz en fonction de la température.

Réfractions spécifiques principales. — A l'aide des données que l'on trouve dans la monographie de Sosman *(loc. cit.)* on peut calculer les valeurs de $\frac{R_0}{\rho}$ et $\frac{R_e}{\rho}$ par exemple pour $\lambda = 5\,890$ Å entre — 200° C et 765° C (fig. 15).

Ces grandeurs ne sont pas constantes, mais varient de 3 o/o avec un saut lors de la transformation. Elles varient en sens inverse de la densité, y compris au cours du saut.

Si on représente ces mêmes réfractions spécifiques en fonction de la densité, on obtient les courbes de la figure 16 ; elles sont tout à fait rectilignes dans la partie correspondant à l'intervalle — 200, 410° C.

(1) T. Radhakrishnan. *Proc. Ind. Ac. Sc.*, A 1948, **27**, 46.
(2) Borel, 1903. *Rec. Constantes Phys.*, Paris, 1913, 684.

Au delà si la courbe reste continue, elle s'écarte nettement de la droite et le sens de variation semble même changer après la transformation.

On sait que la transformation correspond à un changement progressif puis brutal de la position des atomes d'oxygène dans la maille du quartz, produisant un changement de système cristallin. La seule densité, ni même les deux paramètres cristallins, ne suffisent à traduire ces modifications dans le détail. Les coefficients structuraux de champ intérieur ne subissent pas tous les mêmes variations ; il est donc improbable qu'une fonction simple des divers paramètres de la maille puisse rendre compte de la transformation.

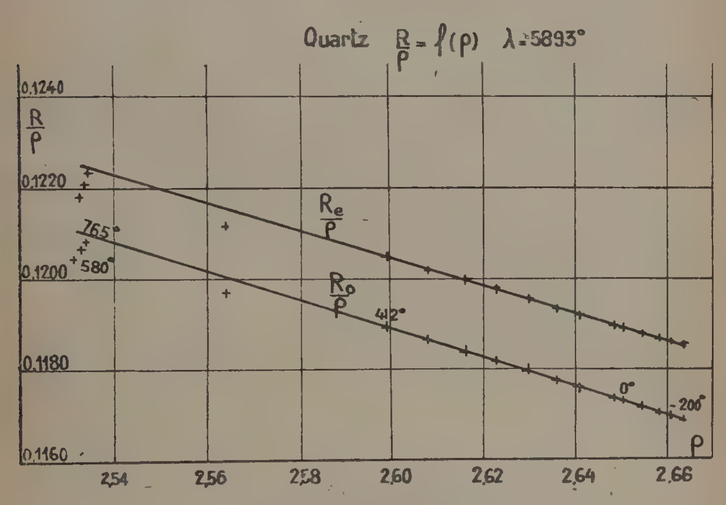


Fig. 16. — Réfractions spécifiques du quartz en fonction de la densité.

Les équations suivantes :

$$\frac{R_0}{\rho} = 0{,}20451 - 0{,}032_2\rho$$

$$\frac{R_e}{\rho} = 0{,}20218 - 0{,}030_7\rho$$

ne représentent donc les réfractions spécifiques (à moins de 0,4 o/o près) qu'entre — 200° et 410° C. L'équation de biréfraction est :

$$\frac{B}{\rho} = -\,0{,}00233 + 0{,}0015\rho$$

Le facteur $\frac{n}{(n^2+2)^2}$ variant peu, c'est aussi une équation linéaire qui relie la biréfringence à la densité (fig. 14).

$$n_e - n_0 = -0{,}0253 + 0{,}0130\rho.$$

Cette équation représente à 0,0001 près les variations de la biréfringence du quartz de — 200° à 1 200° C malgré la transformation et le saut ([1]). C'est le plus grand intervalle de température dans lequel on ait pu mesurer une constante optique.

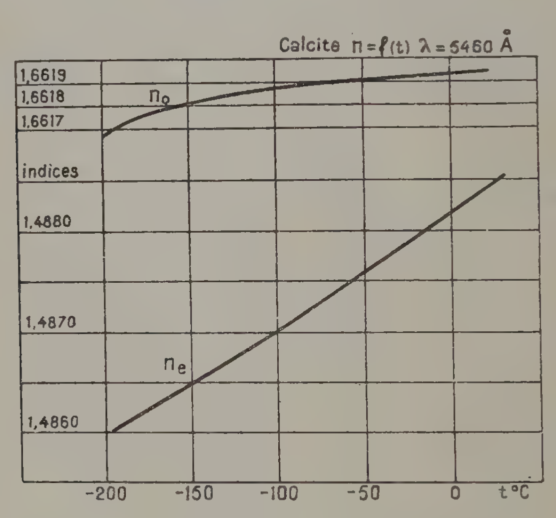


Fig. 17. — Indices de réfraction de la calcite en fonction de la température.

9° **Calcite**. — Le cristal de calcite CO_3Ca est formé principalement, du point de vue optique, par un assemblage de groupements O_3 fortement anisotropes. La biréfringence d'une grandeur exceptionnelle (0,17) est due à ce que les triangles O_3 sont tous perpendiculaires à l'axe optique, aux vibrations près, et disposés dans des plans parallèles.

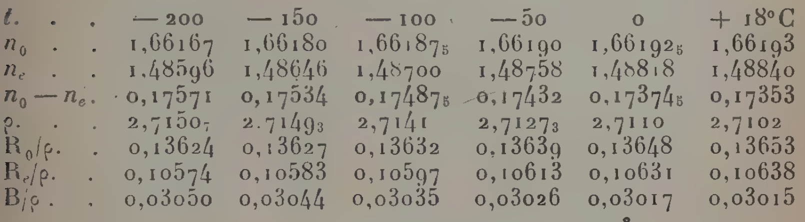
C'est le même fait qui explique ([2]) la curieuse dilatation de la calcite. Presque toute l'énergie de vibration est absorbée, surtout à froid, par les vibrations parallèles à l'axe où les liaisons sont lâches, d'où une grande dilatation et une contraction de Poisson correspondante dans les directions perpendiculaires (coefficient de dilatation

([1]) R. de Mandrot. *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 6, 579.
([2]) J. B. Nelson et D. P. Riley. *Proc. Phys. Soc.*, 1945, **57**, 477.

négatif passant par un minimum et tendant à devenir positif à haute température).

La densité (1) subit ces deux influences contraires et passe successivement de — 200° à — 180° C par un maximum et un minimum.

Les mesures optiques ont été publiées ailleurs (2). On trouve :



t	— 200	— 150	— 100	— 50	0	+ 18° C
n_0	1,66167	1,66180	1,66187$_5$	1,66190	1,66192$_5$	1,66193
n_e	1,48596	1,48646	1,48700	1,48758	1,48818	1,48840
$n_0 - n_e$	0,17571	0,17534	0,17487$_5$	0,17432	0,17374$_5$	0,17353
ρ	2,7150$_7$	2,7149$_3$	2,7141	2,7127$_3$	2,7110	2,7102
R_0/ρ	0,13624	0,13627	0,13632	0,13639	0,13648	0,13653
R_e/ρ	0,10574	0,10583	0,10597	0,10613	0,10631	0,10638
B/ρ	0,03050	0,03044	0,03035	0,03026	0,03017	0,03015

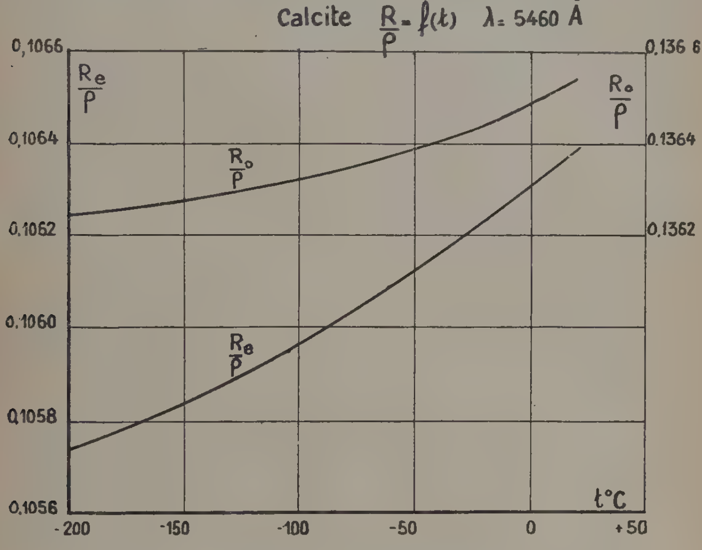


Fig. 18. — Réfractions spécifiques de la calcite en fonction de la température.

Réfractions spécifiques principales. — Cette intervention de la densité est nécessaire pour rapporter les mesures de réfraction à un nombre constant d'ions. Les valeurs de $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{\rho}$ sont calculées à partir de la valeur $\rho = 2{,}7110$ de la densité à 0° C.

La figure 18 représente les variations thermiques des réfractions

(1) Adenstedt. *Loc. cit.*
(2) M. Barbaron. *C. R.*, 1949, **229**, 875.

spécifiques qui croissent inégalement avec la température. Ce ne sont pas, surtout $\frac{R_e}{\rho}$, des fonctions décroissantes bien linéaires de la densité. La calcite est en effet l'exemple typique d'existence de dilatation interne. Les courbes de cette figure sont plutôt analogues, surtout à basse température, à la variation thermique du paramètre cristallin parallèle à l'axe.

Les réfractions spécifiques sont des fonctions difficiles à expliciter des deux paramètres cristallins et sans doute aussi de la dimension des triangles O_3 et dans lesquelles semble-t-il, la dilatation dans la direction de l'axe optique joue le rôle principal à basse température.

La biréfraction spécifique varie dans le même sens que la densité et de façon pas du tout linéaire. Elle se comporte donc très différemment des réfractions spécifiques. Cette variation ne peut être due qu'à la dilatation interne des groupes O_3, qui n'est pas connue, et à leurs oscillations en dehors de leur plan ; ces effets contre-balancent et au delà l'effet du rapprochement des groupes O_3 dans leurs plans.

CONCLUSION SUR LES VARIATIONS THERMIQUES

L'indice de réfraction dépend de toutes les bandes d'absorption. Mais, dans le domaine visible et ses abords pour les corps transparents, les bandes ultra-violettes (électroniques) importent à peu près seules. Celles-ci sont mal connues ainsi que leurs variations. Pour les solides, contrairement aux bandes infra-rouges (vibration-rotation) qui caractérisent l'édifice des atomes, les bandes ultra-violettes caractérisent en grande partie les atomes eux-mêmes. Nous pouvons apprécier maintenant de quel degré de permanence jouissent ces bandes dans les transformations physiques et la signification de la partie variable.

L'étude expérimentale précédente a d'abord montré la simplicité et la généralité des règles concernant la réfraction spécifique $\frac{R}{\rho}$. Ce n'est pas en effet l'indice de réfraction qui est la grandeur directement dérivée de l'absorption, mais la réfraction spécifique. Elle mesure l'amplitude des vibrations induites par l'onde lumineuse et c'est elle qui conditionne les vitesses de propagation des ondes, les indices. Il convenait donc de déterminer dès l'abord quelle fonction de *n* est la réfraction spécifique pour les états condensés et les cristaux biréfringents.

C'est l'étude de la variation thermique qui permet une comparaison décisive des théories, alors que l'étude de la dispersion n'a pas permis de choisir jusqu'ici entre elles.

Les mesures concernant le chlorure d'ammonium montrent clairement que $\frac{R}{\rho}$ est une fonction simple de la densité conforme aux prévisions de la présente théorie et incompatible avec celle de Onsager-Böttcher. Ceci confirme que l'indice de réfraction n'intervient que par $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ et justifie la notion de réfractions principales [1].

L'expérience a de plus montré que la réfraction spécifique d'un solide n'est pas constante (constante de Lorentz-Lorenz), mais subit des variations thermiques systématiques qui doivent se manifester également sur les dispersions spécifiques et les rotativités magnétiques. Quels enseignements peut-on déduire de ces variations ? Dans quelle mesure peut-on, comme on le fait depuis Pockels, leur faire correspondre des variations thermiques des termes classiques de l'équation de réfraction ? Pour répondre à cette question, il est utile de résumer les divers modes d'interaction entre les atomes qui sont à l'origine des variations de réfraction aussi bien que de l'existence des biréfractions.

Un premier mode d'interaction concerne les *cristaux contenant des ions*. Les niveaux d'énergie des électrons sont déplacés et élargis par le champ électrique des ions voisins ; les raies sont transformées en bandes. Cet effet qui modifie les polarisabilités est le seul qui puisse introduire une dissymétrie de position des bandes d'absorption ultraviolettes. Mais il semble que sa variation soit faible [2] relativement à celle des autres ; en effet, l'expérience de la blende montre que c'est la dilatation qui est accompagnée d'un élargissement des bandes d'absorption.

Une autre cause de variation thermique des polarisabilités *très générale* est l'addition ou la soustraction des énergies de vibration aux énergies des électrons (diffusion thermique). Les bandes d'absorption s'adjoignent des ailes, qui peuvent être inégales sur les divers spectres principaux [3].

C'est une troisième cause qui produit l'*essentiel de la biréfringence* et la rend calculable à partir de polarisabilités convenablement

(1) Ces grandeurs avaient déjà été utilisées en cristallographie et en minéralogie pour calculer des indices, déterminer si des radicaux anisotropes sont parallèles ou non, fixer la formule d'un composé, etc... H. Brasseur. *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1949, **4**, 5, 137.

(2) Il varie comme l'inverse de la distance, c'est-à-dire peu avec la dilatation. Mais il est responsable pour une grande part de la non-additivité des réfractions atomiques dans les solides.

Cette cause est la principale pour les cristaux organiques.

(3) Par exemple, le naphtalène a un spectre principal fort et un faible, résolus en raies à froid et sans dissymétrie de position. A. Prikhotjko. *J. Phys. Moscou*, 1944, **8**, n° 5, 257.

choisies : il s'agit de l'interaction des dipôles induits les uns sur les autres ; il en résulte un affaiblissement ou un renforcement des dipôles primaires. Mais il n'y a aucune raison pour que ces changements soient accompagnés d'une modification des spectres d'absorption. Les biréfractions (et donc en partie les réfractions) *ne sont pas entièrement déterminées par les spectres d'absorption* du moins par l'intermédiaire des termes classiques. Les termes nouveaux qui traduisent ces interactions correspondent à une modification fictive des bandes d'absorption (1) dans une proportion qui dépend des distances interatomiques.

Enfin, dans un empilement d'atomes, la polarisabilité semble être une fonction linéaire décroissante de la densité, à cause de l'interpénétration des nuages électroniques. Un autre élément qui est encore mal connu peut intervenir, ce sont les imperfections de réseau.

L'étude expérimentale en fonction de ρ ou t des variations de réfraction ne fournit de renseignements que sur l'*ensemble* de ces effets.

C'est dire par exemple que l'augmentation de la dispersion $\frac{dn}{d\lambda}$ ou de $\frac{dR}{d\lambda}$ avec la température n'est pas seulement due à l'augmentation de l'absorption ultra-violette, même en l'absence d'influence des bandes infra-rouges.

Cependant les règles qualitatives énoncées pour les variations continues ou discontinues de $\frac{R}{\rho}$ avec la densité ont probablement leur traduction en variation des bandes ultra-violettes.

En effet, l'expérience montre que la biréfraction spécifique (zircone, quartz) varie souvent beaucoup moins en valeur absolue que les réfractions spécifiques avec la température ; les interactions de dipôles qui sont la cause essentielle de la biréfringence ne fournissent donc en général qu'un appoint aux autres causes de variation thermique des réfractions spécifiques.

Il y aurait donc lieu, pour chaque bande d'absorption ultra-violette, de définir une intensité d'absorption spécifique et de chercher si cette quantité subit des variations continues et discontinues en rapport avec celles de la densité et de sens inverse (2). Ce sont ces variations qui causent pour la plus grande partie celles des réfractions spécifiques, des dispersions spécifiques et des rotativités magnétiques (mais pas celles de la biréfraction spécifique).

On peut espérer faire la part entre les diverses causes de variation thermique de ces grandeurs optiques en associant aux mesures d'in-

(1) Mais le dichroïsme doit toujours être présent, car cette cause de biréfringence est accompagnée d'une anisotropie des vibrations.

(2) On sait qu'un cristal est généralement moins absorbant que sa solution, compte tenu de la différence de concentration.

dices des mesures d'absorption ultra-violette en lumière polarisée qui renseignent sur les variations des polarisabilités principales et des calculs de coefficients structuraux de champ intérieur qui permettent d'évaluer la correction provenant des interactions de dipôles. Mais l'élément déterminant est bien constitué par les variations d'intensité des bandes ultra-violettes, accompagnées de déplacements pour les cristaux ioniques.

On pourrait étendre aussi les présentes mesures à d'autres corps ayant des points de transformation (aluns) ainsi qu'à la fusion (ClNa). Le nitrate de sodium permettrait d'obtenir successivement les deux phénomènes. Des liquides, comme le soufre fondu, présentent aussi des points de transformation.

Il est improbable que des mesures faites à plus basse température jusqu'au voisinage du zéro absolu fassent apparaître un phénomène inattendu causé par l'affaiblissement des vibrations ou l'augmentation des interactions des dipôles ; mais il n'est pas exclu que l'influence des champs électriques cristallins sur les bandes électroniques prenne une grande importance ; sinon, les variations des grandeurs optiques doivent tendre à s'annuler. Peu de mesures de dilatation ont été poursuivies au delà de — 200° C.

Travail exécuté au laboratoire des Basses Températures et du Grand Electro-Aimant de Bellevue.

Directeur : M. le Professeur A. Cotton.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX DE SEL DE SEIGNETTE

Par Jean JAFFRAY

SOMMAIRE. — La première partie de ce travail rappelle la cristallographie du sel de Seignette aux différentes températures, indique ce que l'on sait sur la nature des transformations aux points de Curie et résume les connaissances antérieures sur les propriétés optiques.

La seconde partie est consacrée à l'exposé des nouvelles recherches sur la dispersion de la biréfringence $n_m - n_p$, le phénomène de croisement des axes optiques et la détermination de la longueur d'onde d'uniaxie pour les quatre températures de 20°, 0°, — 79°, — 183°.

PREMIÈRE PARTIE

I. — Cristallographie.

a) On a admis initialement qu'à la température ordinaire (15°-20°) les cristaux de sels de Seignette potassique, ou sel de Rochelle : $C_4H_4O_6NaK, 4H_2O$ appartiennent au système orthorhombique. Pasteur [1] signale déjà l'absence de plans de symétrie ; par conséquent, c'est à l'hémiédrie holoaxe qu'on a d'abord rattaché ce cristal. A cette classe correspondent deux types de cristaux énantiomorphes doués de pouvoirs rotatoires inverses ; le sel usuel est droit.

Les caractéristiques indiquées par Cady sont :

$$a : b : c = 0,8325 : 1 : 0,4334 \ [2].$$

Les dimensions réticulaires mesurées aux rayons X à 20° C par Ubbelohde et Woodward [3] sont :

$$11,867 \text{ Å} ; 14,236 ; 6,213,$$

d'où on déduit les caractéristiques suivantes :

$$a : b : c = 0{,}8336 : 1 : 0{,}4366.$$

La figure 1 indique une forme de cristal effectivement obtenue ; la forme générale est celle d'un prisme présentant les faces h^2, m, g^1. Sur quelques échantillons apparaissent les faces du sphénoèdre rhombique (octaèdre ayant perdu la moitié de ses faces) grâce auxquelles on reconnaît l'absence de plans de symétrie ; elles sont généralement peu développées.

L'absence de centre de symétrie explique que le sel de Seignette soit piézoélectrique ; il l'est d'ailleurs à un degré beaucoup plus élevé que pour toute autre substance.

b) Les recherches modernes sur les propriétés du sel de Seignette aux différentes températures ont conduit à une retouche des résultats qu'on vient de résumer.

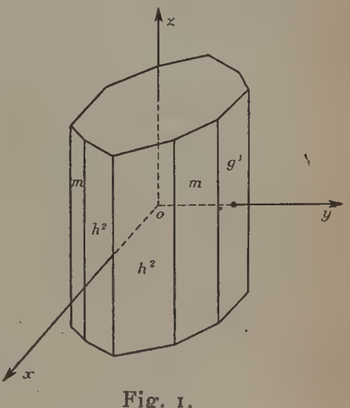


Fig. 1.

Entre les deux températures — appelées points de Curie — $-19°$ et $+24°$ C, la constante diélectrique ε d'un cristal *libre*, parallèlement à ox, possède des propriétés qui rappellent le ferromagnétisme : relation non linéaire entre polarisation diélectrique et champ électrique, hystérèse diélectrique, maximum de ε aux points de Curie... L'effet piézoélectrique persiste que l'on soit entre les points de Curie, ou en dehors, mais il est plus considérable entre ces deux températures et il y montre de l'hystérèse.

De plus, et c'est là un point *essentiel*, le sel de Seignette est *pyroélectrique* entre les points de Curie et non ailleurs, l'axe électrique étant ox. La pyroélectricité a des signes contraires vers les points de Curie ; elle s'annule en changeant de signe vers 0° C.

Or, si l'hémiédrie holoaxe du système orthorhombique est une classe piézoélectrique, elle n'est pas une classe pyroélectrique. D'où l'idée, exprimée d'abord par Jaffé [4] qu'entre les points de Curie, le sel de Seignette n'est pas orthorhombique, mais appartient à l'*hémiédrie holoaxe du système clinorhombique*, classe pyroélectrique, l'unique axe de symétrie ox étant axe électrique. On sait, par ailleurs, que tout cristal pyroélectrique est piézoélectrique. En dehors des points de Curie, le sel de Seignette appartiendrait effectivement à l'hémiédrie holoaxe du système orthorhombique, classe piézoélectrique, mais non pyroélectrique.

c) Il résulte d'ailleurs des mesures de Muëller [5] que le réseau clinorhombique est pseudo-orthorhombique : l'angle de deux plans normaux à *oy* et *oz* ne diffère de 90° que de 3′ environ, au plus, entre les points de Curie.

De même qu'un échantillon d'une substance ferromagnétique est une collection de domaines de Weiss en chaque point desquels les vecteurs « polarisation spontanée » sont parallèles, de même on a mis en évidence des domaines élémentaires dans les cristaux de sel de Seignette. D'après Muëller, leur dimension peut être de l'ordre du centimètre ; un cristal de cette grosseur, convenablement préparé, peut être un domaine unique où le vecteur polarisation électrique spontanée est partout parallèle à *ox*. Un cristal plus gros est une collection de domaines ayant des axes polaires de même *direction*, mais, pour certains d'entre eux, le vecteur polarisation a le *sens ox* et pour les autres le *sens opposé ox′*. Il est probable que cette association de cristaux « élémentaires » forme des macles répétées où *oy* et *oz* sont des axes de macles.

La transformation s. orthorhombique ⇄ s. clinorhombique aux points de Curie a encore été mise en évidence par l'étude aux rayons X de petits cristaux de sel de Seignette faite par Ubbelohde et Woodward [3]. Mais ces derniers ont mis en évidence des domaines de taille beaucoup plus petite (10^4 Å) que Muëller. On ne voit pas bien quel rapport il y a entre les domaines de Muëller (1 cm.) et les cristaux élémentaires d'Ubbelohde, à moins que les dimensions des domaines dépendent essentiellement du mode d'obtention des cristaux.

Quoi qu'il en soit, la cristallographie du sel de Seignette peut se résumer de la façon suivante : en dehors des points de Curie, le cristal appartient à l'hémiédrie holoaxe du système orthorhombique (3 axes de symétrie formant trièdre trirectangle) ; entre les points de Curie, un cristal massif est formé par un ensemble de monocristaux appartenant à l'hémiédrie holoaxe du système clinorhombique, mais pseudo-orthorhombiques, l'axe unique de chacun d'eux étant l'axe *ox* précédent.

Ces précisions étaient nécessaires pour analyser correctement les propriétés optiques de ce cristal.

II. — Nature des transformations aux points de Curie.

a) Plaçons-nous d'abord au point de vue *cristallographique*. D'après ce qui précède, il s'agit, pour chacun des points de Curie, de transformations *polymorphiques* (changement de classe cristalline) qui semblent se produire à des températures bien déterminées. Mais ces transformations intéressant des domaines petits, du point de vue macroscopique, ces transformations sont *paramorphiques*, au sens

donné à ce terme par Friedel [6] et Bouasse [7]. En effet, l'édifice cristallin n'est pas entièrement détruit par la transformation et l'homogénéité du cristal est conservée. En particulier, une lame à faces parallèles taillées dans le cristal ne perd pas sa transparence, ce qui permet d'étudier ses propriétés optiques de part et d'autre d'un point du Curie.

b) Plaçons-nous maintenant au point de vue *thermodynamique*. Les transformations qui se font aux points de Curie ne mettent pas en jeu de chaleur latente ; elles se produisent sans variation brusque de volume. Ce ne sont donc pas des transformations polymorphiques du 1er ordre, mais des *transformations d'ordre supérieur*. Pour préciser s'il s'agit de transformations du 2e ordre, *au sens strict d'Ehrenfest* [8] nous devons nous adresser à deux grandeurs thermiques : le coefficient de dilatation cubique et la chaleur spécifique à pression constante.

On peut dire qu'on connaît encore imparfaitement la courbe de variations du coefficient de dilatation cubique en fonction de la température, malgré les efforts de Valasek [9], Hablützel [10], Vigness [11], Ubbelohde et Woodward [3] ; il est vrai que les mesures sont délicates car la dilatation montre de l'hystérèse entre les points de Curie. Si on se reporte aux mesures de dilatation linéaire faites par Valasek dans la direction des 3 axes cristallographiques de part et d'autre du point de Curie supérieur, on constate que le coefficient de dilatation cubique croît brusquement de $13,6.10^{-5}$ à $14,1.10^{-5}$ par températures croissantes. Cette constatation est en faveur d'une transformation du 2e ordre.

La question de la chaleur spécifique est aussi confuse. Une anomalie de chaleur spécifique existe sans doute à — 19°, consistant en une croissance rapide mais faible (1 o/o au plus) (Wilson [12]). A 24°, l'anomalie, si elle existe, semble trop faible pour être mise en évidence expérimentalement. Muëller [13] a même préconisé une théorie qui indique au lieu de changements brusques de la chaleur spécifique de légers changements de pente de la courbe : chaleur spécifique, température, aux points de Curie.

En résumé, bien qu'on l'ait affirmé à plusieurs reprises, on n'a pas encore montré expérimentalement que les phénomènes que présente le sel de Seignette aux points de Curie soient des transitions du 2e ordre au sens strict d'Ehrenfest.

II. — Propriétés optiques des cristaux de sel de Seignette ; résultats antérieurs.

a) On a supposé d'abord le cristal orthorhombique de signe +, la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques étant *ox*, la bissectrice obtuse *oz* (fig. 2). Les premières mesures d'indices de réfraction et

de biréfringence, à la température ordinaire, sont dues à Des Cloizeaux [14], Müttrich [15] et Lavenir [16] qui donnent respectivement comme valeur de la biréfringence $b = n_m - n_p$ de lames h_1 (⊥ à ox), pour la lumière du sodium :

0,0013 ; 0,0018 ; 0,00195.

Des Cloizeaux a observé la forte dispersion des axes optiques, l'angle extérieur 2E passant de 120° pour les radiations rouges à 103° pour les radiations violettes. Bacuvier [17] a repris ces mesures et observé que l'angle 2E passe de 122° pour $\lambda = 6500$ Å à 97° pour $\lambda = 4360$ Å.

b) A la suite de ces résultats, on pouvait donc s'attendre à ce que, pour une longueur d'onde λ_0 plus courte, cet angle 2E s'annule en même temps que la biréfringence des lames h_1, le cristal devenant uniaxe pour λ_0 et que, pour une longueur d'onde encore plus courte, les axes optiques s'écartent dans un plan perpendiculaire au précédent (xoz) c'est-à-dire xoy, l'axe moyen prenant la place de l'axe rapide et inversement. C'est le phénomène du *croisement des axes optiques* bien étudié dans le cas de la cérusite [18], du chlorhydrate de conicine [19], du sel de Seignette ammoniacal [20], de l'hémimorphite [21], de la saccharine de Péligot [22], etc...

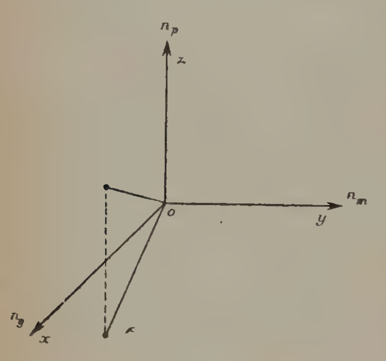


Fig. 2.

Mais, depuis que la cristallographie du sel de Seignette est mieux connue, les phénomènes optiques risquent d'être plus compliqués. Pour toutes les températures comprises entre les points de Curie, le réseau est clinorhombique, l'axe binaire étant bissectrice aiguë des axes optiques ; c'est donc une *dispersion croisée* [23] qu'on doit attendre. En fait, parce que le réseau est pseudo-orthorhombique, cette dispersion est particulièrement simple ici car, pour les radiations suffisamment longues, le plan des axes optiques reste confondu avec g_1. En définitive, les transformations polymorphiques ne modifieront pas sensiblement les phénomènes optiques.

c) Ceci est encore prouvé par un travail de Muëller [24] qui a mesuré, pour différentes températures θ comprises entre — 30° et + 50°, les deux grandeurs :

$$J_1 = \frac{n_g - n_p}{\lambda} \qquad \text{et} \qquad J_2 = \frac{n_g - n_m}{\lambda} ;$$

l en déduit par différence $J_3 = \frac{n_m - n_p}{\lambda}$ c'est-à-dire l'ordre d'interférences d'une lame h_1 d'épaisseur unité. Les 3 grandeurs sont parfaitement continues aux points de Curie ; $\frac{dJ_1}{d\theta}$ et $\frac{dJ_2}{d\theta}$ présentent des discontinuités à ces températures ; $\frac{dJ_3}{d\theta}$ ne montre rien de particulier à — 19° et une discontinuité très faible et même douteuse à + 24°.

En résumé, malgré le passage par les points de Curie, les propriétés optiques des lames h_1 sont continues.

DEUXIÈME PARTIE

Le but principal de ces recherches est l'observation du croisement des axes optiques des cristaux de sel de Seignette et la mesure de la longueur d'onde de la radiation d'uniaxie. Accessoirement, on a déterminé la quantité $Z = e(n_m - n_p)$ (e = épaisseur d'une lame h_1) dans un domaine de longueurs d'onde et de températures qui n'avait pas encore été exploré ([1]).

I. — Préparation des lames h_1.

Les cristaux de sel de Seignette sont obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée à la température ordinaire ($\theta \leqslant 20°$ C). Pour préparer les lames parallèles à h_1, on use le cristal en le frottant sur une peau de chamois humide et bien tendue. Pour vérifier la taille et le parallélisme de ces lames, on examine la figure d'interférences en lumière jaune convergente à l'aide d'un microscope polarisant ; on ne retient que les lames dont la figure d'interférences est parfaitement nette, continue, symétrique et qui occupe le centre du champ. La plupart des mesures rapportées ci-dessous ont été faites avec une lame h_1 de 3,13 mm. d'épaisseur, quelques-unes seulement avec une lame de 2,85 mm. Elles sont très transparentes mais présentent néanmoins quelques craquelures.

II. — Montage.

La quantité $Z = e(n_m - n_p)$ est mesurée, à température fixe, sur une lame h_1, pour différentes longueurs d'onde par la méthode des spectres cannelés de Fizeau et Foucault en lumière parallèle. Quand

([1]) Ces mesures ont été faites avec la collaboration de Mlle Marie-Thérèse Désert.

on opère en nicols croisés, le centre des cannelures noires correspond à $Z = K\lambda$ avec K entier ; en nicols parallèles, K est un nombre demi-entier.

Les détails du montage et les réglages sont les mêmes que ceux qui sont décrits dans une étude précédente, consacrée à la cérusite (*Annales de Physique*, 1949, **4**, 105) et on est prié de s'y reporter.

Les mesures ont été faites à 4 températures : 20°, 0°, — 79° (neige carbonique), — 183° (oxygène liquide). Les mesures à des températures un peu plus élevées sont difficiles à cause d'un début de déshydratation de la lame qui devient opaque. On remarquera que, pour les deux premières températures, le cristal est clinorhombique et pour les deux dernières, orthorhombique.

La position des cannelures est observée à l'aide d'un spectroscope dans le spectre visible et d'un spectrographe à optique de quartz dans l'ultraviolet. On utilise des plaques panchromatiques suffisamment sensibles dans le proche ultraviolet. Le raccordement des mesures visuelles et ultraviolettes est donc facile. Dans le rouge extrême et le proche infrarouge, on a utilisé d'abord, comme appareil dispersif, un réseau par transmission de 200 traits au millimètre, suivi d'un appareil photographique réglé pour l'infini avec des plaques Infraguil. Les cannelures observées visuellement dans le rouge apparaissent également sur les clichés, ce qui permet de raccorder les mesures. Enfin, pour dépasser 0,86 μ on a utilisé, mais seulement pour la température ordinaire, un spectromètre à infrarouge du type Wadsworth, ce qui nous a permis d'atteindre une cannelure pour une longueur d'onde voisine de 1,1 μ.

III. — Mode opératoire.

L'observation des spectres cannelés donne la longueur d'onde des cannelures. Pour en déduire $Z = K\lambda$, il faut encore connaître sans ambiguïté le numéro K de chaque cannelure. On y arrive de la façon suivante :

a) A l'aide d'un microscope polarisant, on observe en nicols croisés la figure d'interférences en lumière convergente. Avec la lumière jaune du sodium, l'ordre d'interférences K au centre est compris entre 9 et 10, à la température ordinaire, pour la lame de 3,13 mm. On éclaire ensuite en lumière bleue, l'ordre d'interférences au centre est très voisin de 10 ; l'ordre d'interférences croît donc quand λ décroît, à la température ordinaire. Pous avoir une idée de l'influence de la température, on entoure le cristal d'ouate imbibée d'éther que l'on fait évaporer dans un courant d'air : les lignes isochromatiques s'élargissent vers le centre ; l'ordre d'interférences diminue donc en même temps que la température.

b) On fait suivre le montage de Fizeau et Foucault en lumière parallèle d'un spectroscope de faible dispersion qui donne un spectre peu étalé, mais lumineux. Au départ, à la température ordinaire, en nicols parallèles, on voit une cannelure sombre dans le jaune ; K vaut donc 9,5 (pour la lame $e = 3{,}13$ mm.). On refroidit alors lentement la lame jusqu'à la température finale (0° ou — 79° ou — 183°). On voit les cannelures défiler toujours dans le même sens. L'ordre d'interférences décroît donc constamment lorsque la température décroît. Les observations sont répétées plusieurs fois en nicols parallèles ou croisés et on obtient finalement l'ordre d'interférences dans le jaune aux différentes températures.

θ initiale	θ finale	Diminution de K	Valeur approchée de K
—	—	—	—
20°	0°	0,5	9
20°	— 79°	2,5	7
20°	— 183°	5,5	4

Le numéro des cannelures est donc connu sans ambiguïté.

IV. — **Résultats.**

a) Les valeurs de Z en fonction λ, pour les 4 températures indiquées sont reportées sur le graphique de la figure 3 où sont tracées les droites $y = K\lambda$ avec K entier et demi-entier. Le calcul de la biréfringence $n_m - n_p$ aux différentes températures nécessiterait la connaissance du coefficient de dilatation thermique suivant *ox* qui n'a été mesuré qu'au voisinage immédiat de la température ordinaire.

b) Le calcul de $n_m - n_p$ à 20°, à partir des résultats expérimentaux, donne :

$$n_m - n_p = 0{,}0018$$

valeur identique à celle de Müttrich.

c) Les courbes sont limitées du côté de l'ultraviolet vers 0,365 μ par suite de l'absorption des appareils (verre, nicols, baume). Ce n'est que pour la température de — 183° qu'on observe directement l'uniaxie (cannelure de n° 0). Elle a eu lieu pour $\lambda_0 = 0{,}375$ μ. On peut atteindre, d'une manière approchée, la longueur d'onde d'uniaxie pour les températures plus élevées, grâce à l'artifice suivant : les courbes donnant Z en fonction de $\frac{1}{\lambda^2}$ sont très approximativement, pour les lon-

gueurs d'onde suffisamment courtes, des droites qu'on peut extrapoler. On en déduit les longueurs d'onde d'uniaxie suivantes :

— 183°	0,375 μ
— 79°	0,305 μ
0°	0,272 μ

d) Pour une température donnée, l'ordre d'interférences K passe par un maximum. Au point correspondant, la courbe $Z = (n_m - n_p)e = f(\lambda)$ est tangente à la droite $y = K_m\lambda$ (K_m = valeur maximum de K). Ce

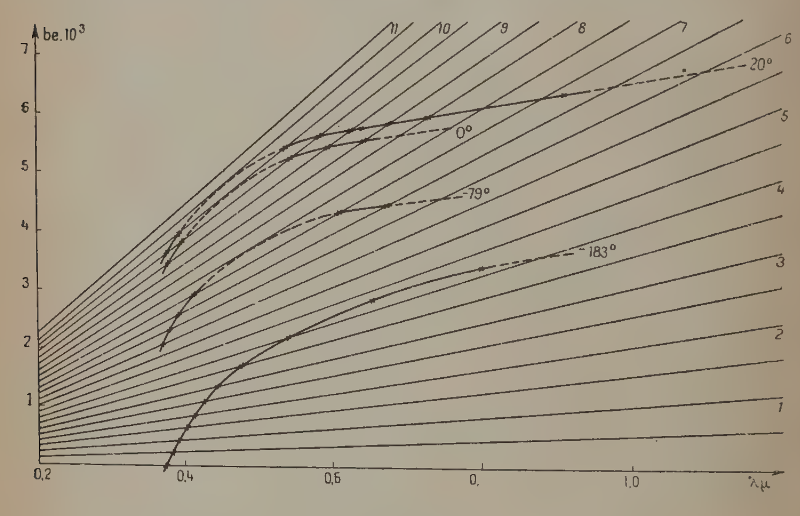


Fig. 3.

maximum a lieu pour $\lambda_M = 0,450$ μ à 20°. Sur les spectres, on observe une large bande ne présentant pas de cannelure. Aux extrémités de cette bande, deux cannelures d'ordre entier encadrent deux cannelures d'ordre semi-entier, ou inversement. La longueur d'onde correspondant à l'ordre d'interférences maximum croît lorsque la température décroît. Ainsi à — 79°, K est maximum pour $\lambda_M = 0,510$ μ ; à — 183° pour $\lambda_M = 0,660$ μ.

Le phénomène est le même que celui qui a été décrit pour la cérusite *(loc. cit.)*, sauf pour les aspects colorés, car ici, à la température ordinaire, la radiation correspondant au maximum de K est située à l'extrémité violette du spectre.

e) On sait qu'entre λ_0 et λ_M existe la relation approchée $\lambda_M = \lambda_0 \times \sqrt{3}$ *(loc. cit.)*.

Dans le cas du sel de Seignette, on obtient :

θ	λ_M/λ_0
— 183°	1,75
— 79°	1,67
0°	1,65

Conclusion.

1) Le phénomène de croisement des axes optiques que présente un cristal de sel de Seignette ressemble donc tout à fait à celui qui a déjà été étudié en détail pour un certain nombre de cristaux orthorhombiques, mais il se situe dans l'ultraviolet.

2) Le phénomène n'est pas altéré par les 2 transformations polymorphiques que subit le sel de Seignette aux deux points de Curie.

(Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand).

BIBLIOGRAPHIE

[1] PASTEUR. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1850 [3], **28**, 56.
[2] CADY. — *Piezoelectricity*, New-York, 1946.
[3] UBBELOHDE et WOODWARD. — *Proc. Roy. Soc.* 1946, A **185**, 448.
[4] JAFFÉ. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 43.
[5] MUËLLER. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 829.
[6] FRIEDEL. — *Leçons de cristallographie*, Paris, 1926, 567.
[7] BOUASSE. — *Phénomènes liés à la symétrie*, Paris, 201.
[8] EHRENFEST. — *Proc. Amst.*, 1933, **36**, 153.
[9] VALASEK. — *Phys. Rev.*, 1922, **20**, 639.
[10] HABLUTZEL. — *Helv. phys. Act.*, 1935, **8**, 498 ; 1939, **12**, 489.
[11] VIGNESS. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 255 et 1935, **48**, 198.
[12] WILSON. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1103.
[13] MUËLLER. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 565.
[14] DES CLOIZEAUX. — *Ann. Mines*, 1858 [5], **14**, 367.
[15] MUTTRICH. — *Pogg. Ann.*, 1864, **121**, 193.
[16] LAVENIR. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1894, **17**, 192.
[17] BACUVIER. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1922, **45**, 73.
[18] SÈVE. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1923, **46**, 9 et *J. Phys.*, 1920, **1**, 161.
JAFFRAY et ROCHE. — *Ann. Phys.*, 1949, **4**, 105.
[19] JAFFRAY. — *J. Phys.*, 1943, **4**, 154.
JAFFRAY et Mlle DÉSERT. — *C. R.*, 1949, **229**, 710.
[20] SÈVE. — *J. Phys.*, 1920, **1**, 161.
[21] SÈVE. — *J. Phys.*, 1924, **5**, 249.
[22] DES CLOIZEAUX. — *C. R.*, 1879, **89**, 922.
[23] BOUASSE. — *Optique cristalline ; double réfraction*, Paris, 264.
[24] MUËLLER. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 175.

CRYOSCOPIE DANS LA CRYOLITHE FONDUE. L'IONISATION DE L'ALUMINE ET DES OXYDES DISSOUS. GÉNÉRALISATION DU PROCÉDÉ ÉLECTROLYTIQUE A LA PRÉPARATION DES MÉTAUX

Par Maurice ROLIN

INTRODUCTION

La préparation industrielle de l'aluminium consiste, depuis Héroult, en l'électrolyse ignée d'une solution d'alumine dans la cryolithe, entre électrodes de charbon. La matière première est la bauxite. La cryolithe constitue le fondant. Le dépôt d'aluminium à la cathode, et le dégagement d'oxygène à l'anode, sous forme de gaz carbonique et souvent aussi d'oxyde de carbone, satisfont à l'équation :

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3/2O_2.$$

La théorie de cette électrolyse est actuellement à l'ordre du jour, tant à la Société Française des Electriciens qu'à la Faraday Society. Elle n'a jusqu'à présent constitué qu'une suite d'hypothèses difficilement vérifiables qui rejettent presque toutes l'existence d'ions Al^{+++} dans le bain d'électrolyse. Ce sont les ions Na^{+} de la cryolithe qui conduiraient le courant vers la cathode, où ils se déchargeraient. L'aluminium serait ainsi le résultat d'une réaction secondaire.

Presque tous les auteurs sont d'accord pour admettre l'une ou l'autre des deux réactions :

$$6Na + Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3Na_2O$$
$$3Na + AlF_3 \rightarrow Al + 3NaF,$$

le fluorure d'aluminium provenant de la dissociation de la cryolithe. La première équation est celle de la théorie primitive : l'aluminium en solution reste à l'état moléculaire. La seconde équation correspond à des théories plus récentes, où la cryolithe réagit sur l'alumine au moment de la dissolution. Les produits de la réaction sont ionisés. L'aluminium de l'alumine se dirige vers l'anode sous la forme d'anions oxygénés, ou simplement s'unit au fluor avec formation de fluorure d'aluminium non ionisé et libération d'ions $O^{=}$. Les seuls cathions sont toujours les ions Na^+.

Dans un article intitulé : « Etat actuel des théories de l'électrolyse de l'aluminium », M. M. Fréjacques (1) rappelle quelles sont les données qui jusqu'ici ont conduit à l'établissement de la constitution physico-chimique des bains. Mais beaucoup de ces données ne permettent pas une conclusion certaine, et peuvent même induire en erreur, par exemple la diminution de conductibilité par adjonction d'alumine : cette diminution de conductibilité peut simplement être conséquence de l'ionisation de l'alumine dissoute. Par contre, nous vérifierons par des expériences directes que la constitution physico-chimique de la cryolithe pure fondue est bien celle que ces données ont permis d'établir.

M. M. Fréjacques rappelle les observations les plus importantes dont il faut tenir compte dans une théorie de l'électrolyse : ce sont, en particulier, les modifications de la composition du bain au voisinage des électrodes, provoquées par le passage du courant. Mais il faut d'abord définir la nature exacte de ces modifications de composition. Et c'est là que les théories divergent. On ne s'est jamais demandé si les modifications ne pouvaient pas être une conséquence d'une électrolyse directe de l'alumine ionisée. Ce serait justement le cas si la décharge des ions Al^{+++} empêchait celle des ions Na^+ qui tendent à s'accumuler au voisinage de la cathode.

La littérature concernant l'électrolyse de l'aluminium est très abondante. Elle décrit de nombreuses mesures électrolytiques, des calculs thermodynamiques, des analyses chimiques. Aucune méthode employée n'est une étude directe de la nature des ions et ne peut permettre de les définir que sous forme d'hypothèses difficilement vérifiables.

L'objet de ce travail est la cryoscopie de l'alumine en solution dans la cryolithe fondue. Puisqu'il s'agit de définir l'état moléculaire d'une

substance en solution, la loi de Raoult doit pouvoir donner les éléments d'une réponse.

La loi de Raoult est en effet la loi thermodynamique fondamentale de la physico-chimie des solutions. Pour les solutions idéales (les solutions infiniment diluées) elle se traduit par la loi linéaire simple :

$$\Delta t = K \frac{p}{M} \tag{1}$$

Δt est l'abaissement de point de fusion du solvant par addition du corps dissous, M est la masse moléculaire du corps dissous, p la masse de corps dissous dans 1 000 g. de solvant, K une constante relative au solvant : c'est la constante cryoscopique.

On démontre que :

$$K = K_0 \frac{RT^2}{JL_F} \tag{2}$$

où T est la température absolue de fusion du solvant, L_F sa chaleur de fusion (par molécule-gramme), K_0 une constante qui dépend des unités choisies, R est la constante des gaz parfaits, J l'équivalent mécanique de la calorie. Sous la forme (1), la loi de Raoult est une loi-limite. On se reportera pour la thermodynamique des solutions en général et la loi de Raoult en particulier, aux nombreux ouvrages et articles de M. le professeur E. Darmois, dont nous citons quelques exemples en références bibliographiques (2). On y verra les résultats classiques : pour une solution non ionisable, la loi de Raoult permet de compter les molécules du corps dissous, pour une solution ionisable les ions comptent pour des molécules. Voyons sous quelle forme nous l'appliquerons. Primitivement, et encore lorsqu'on veut l'utiliser à cet effet, la loi de Raoult permet la mesure des masses moléculaires :

$$M = K \frac{p}{\Delta t}.$$

Du fait que la loi de Raoult est une loi-limite, il est nécessaire de construire la courbe des abaissements moléculaires $\frac{\Delta t}{m}$ (m molarité) en fonction de la concentration ou comme le faisait Raoult en fonction de l'abaissement Δt. En extrapolant cette courbe jusque l'origine, on obtient l'abaissement moléculaire limite. C'est celui qui figure dans la formule (1).

Pour calculer l'abaissement moléculaire, il faut supposer que la substance dissoute a une masse moléculaire déterminée, par exemple celle qui résulte de sa formule chimique. L'abaissement moléculaire

limite, alors, doit coïncider avec la constante cryoscopique, calculée d'après (2). Quand le corps est un électrolyte, il est ionisé en solution. L'abaissement moléculaire limite se révèle comme égal à un nombre entier de fois K, et ce nombre représente le nombre des ions en lesquels se décompose une molécule. On utilise alors la formule (3) :

$$(3) \qquad nK = \left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0.$$

Jusqu'ici nous avons raisonné sur les solutions infiniment étendues, les seules auxquelles s'applique rigoureusement la loi de Raoult. Il faut admettre à l'imitation de Raoult (3) que la constitution du corps dissous reste la même qu'à l'origine dans la partie rectiligne qu'on extrapole. Quand la courbe est trop différente d'une droite, on a le choix entre un changement de la constitution du corps dissous, ou une combinaison du corps dissous avec le solvant.

Nous pensons montrer pour l'alumine et les oxydes que les courbes de Raoult et les expériences d'électrolyse prouvent une forte ionisation même à de fortes concentrations. Nous montrerons qu'il n'y a pas de réaction de la cryolithe sur l'alumine ni de formation de complexe, et que la production d'aluminium n'est pas due à une réaction secondaire.

En solution aqueuse, l'abaissement moléculaire s'écarte souvent très vite de sa valeur limite : le coefficient d'activité d'un sel décroît en effet rapidement lorsque la concentration augmente. L'extrapolation est parfois difficile. On a pu s'approcher cependant dans ces cas du domaine où l'extrapolation est assez sûre en faisant de la cryoscopie de grande précision à propos de laquelle nous citons notamment J. Lange (4) et Y. Doucet (5). La mesure des pentes à l'origine permet même le calcul des coefficients d'activité par application de la théorie de Debye et Hückel (6).

Dans les milieux salins au contraire (point de transition du sel de Glauber par exemple) le coefficient d'activité du sel dissous varie très peu, lorsque sa concentration croît : la force ionique du milieu est fort élevée et l'addition d'une petite quantité de sel n'influe que très peu sur cette force ionique. Les courbes d'abaissements moléculaires sont alors généralement des droites horizontales ou peu inclinées. Et nous vérifierons qu'il en est de même dans les sels fondus (cryolithe). La pente que présentent certaines courbes prouve alors une dissociation progressive de la molécule : l'ionisation augmente avec la dilution. De toute manière, la loi de Raoult indique le nombre d'ions donnés par l'ionisation d'une molécule.

Ce mémoire comprendra trois parties.

Dans une première partie, nous décrirons la méthode expérimentale que nous avons mise au point pour la cryoscopie dans la cryolithe

fondue. Nous avons réalisé la précision du 1/10 de degré. Nous croyons avoir résolu d'une manière complète le problème de la mesure des abaissements de points de fusion, à 1 000°, et dans un liquide particulièrement agressif ; une précision meilleure dépendant désormais du perfectionnement des qualités des couples thermo-électriques, non pas tant au point de vue de la sensibilité qu'au point de vue de la fidélité. Mais nous montrerons que la précision du 1/10 de degré est généralement très suffisante.

Dans une deuxième partie, nous vérifierons par la cryoscopie des chlorures que les lois de la cryoscopie vérifiées dans les milieux salins s'appliquent parfaitement dans les électrolytes fondus. Nous vérifierons aussi que nous avons atteint à 1 000° le domaine de molarités de la bonne cryoscopie en solution aqueuse. Ce domaine permet dans la cryolithe une extrapolation très sûre. La cryoscopie des chlorures nous donnera la valeur de la constante cryoscopique, qui coïncide parfaitement avec la valeur théorique calculée à partir de l'équation (2). La cryoscopie des fluorures achèvera de nous donner la constitution physico-chimique de la cryolithe fondue.

Dans une troisième partie enfin nous étudierons la cryoscopie des oxydes. Elle nous montrera l'ionisation de ceux dont le métal est fortement électropositif. Les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux sont ionisés. Les oxydes de métaux moins électropositifs le sont aussi (alumine, sesquioxyde de fer). Mais l'ionisation n'est pas complète et ne correspond pas à 5 ions, il reste un anion complexe non dissocié. Les oxydes de métaux peu électropositifs enfin ne sont pas ionisés. Nous montrerons ainsi que l'alumine est ionisée et qu'elle n'est pas un oxyde privilégié. Les oxydes sont des électrolytes, ionisés avec une gradation en solution dans la cryolithe fondue. Nous verrons que le procédé d'électrolyse peut aussi bien conduire à la préparation d'autres métaux que l'aluminium. Et ce procédé est particulièrement intéressant dans le cas du fer.

PREMIÈRE PARTIE

L'APPAREILLAGE ET LA MÉTHODE

CHAPITRE PREMIER

LE PROBLÈME EXPÉRIMENTAL. LE VASE CRYOSCOPIQUE, LE FOUR, LE PROTÈGE-COUPLE

Il s'agit de mesurer des abaissements de point de fusion au voisinage de 1 000°. Un point de fusion, c'est un nombre qui caractérise l'équilibre thermodynamique des deux phases solide et liquide d'un corps pur ou d'une solution : c'est de la réalisation de cet équilibre que dépendra avant tout la précision.

La cryoscopie s'est limitée jusqu'ici à des températures beaucoup plus basses. En solution aqueuse, par exemple, de nombreuses méthodes ont été décrites. C'est ainsi que J. Lange (4) et Y. Doucet (5) ont obtenu la précision du 1/10 000 de degré. C'est parce qu'ils ont pu réaliser une agitation parfaite dans un récipient adiabatique, lui-même enfermé dans un thermostat à 0°. L'échange thermique avec l'extérieur est nul. C'est la méthode, la seule, irréprochable du point de vue théorique.

Il n'est pas impossible, à 1 000°, dans un four bien construit, d'avoir une température homogène et constante à quelques degrés près. Ce serait le thermostat. Mais cela n'aurait pas de sens sans récipient cryoscopique très adiabatique. Or l'équivalent du vase de Dewar n'existe pas à 1 000°. Même un récipient de magnésie protégé intérieurement d'une paroi de graphite ne serait pas suffisant. Toutes les méthodes définies en cryoscopie aqueuse sont inutilisables. On tracera donc une simple courbe de refroidissement. Il s'agira d'en tirer le meilleur parti.

La température doit être prise au sein de la masse en fusion. Il faut que le phénomène thermique ne présente pas d'inertie pour que l'on puisse suivre de très près la courbe de refroidissement. Il faut un instrument sensible et fidèle. Toutes ces conditions seront réalisées par l'emploi du couple Le Châtelier en platine-platine rhodié. Ce couple s'impose d'ailleurs tout naturellement, puisque c'est l'instrument thermométrique légal dans le domaine de température où nous sommes.

A 1 000°, on emploie couramment d'autres couples (chromel-alumel par exemple). Ils offrent pour la plupart l'avantage de donner des

f. é. m. beaucoup plus grandes. Cela est inutile si on possède u potentiomètre de précision. Et ces couples sont moins fidèles que l couple Le Châtelier Or la fidélité est la première qualité que nou devons rechercher.

Le vase cryoscopique. — Pour qu'un palier de solidification ou d fusion soit précis, il faut d'abord qu'il soit assez long, c'est-à-dir que l'équilibre ait le temps de s'établir et de se maintenir u moment. La longueur du palier dépend de la vitesse de refroidisse ment ou de réchauffement. Mais on ne saura pas définir le point o apparaît le premier cristal de cryolithe ou le point où disparaît l dernier, si la brisure de la courbe n'est pas nette, c'est-à-dire si l refroidissement où le réchauffement est trop lent. Or ce sont ce points qui définissent la température de fusion dans une méthode qu n'est pas la méthode d'équilibre. Car ce n'est qu'en ces points qu sont réalisés simultanément l'équilibre entre les deux phases solid et liquide, et la concentration initiale de la solution, la seule que l'o sache mesurer ici (la phase solide ne contient que des cristaux d solvant).

Il y a donc une vitesse optimum à réaliser. On agira sur l'intensit du courant de chauffage, réglable à volonté. Et moins le vase ser adiabatique, plus le réglage sera facile. On passe d'un extrême à l'autre. Même, un vase très bon conducteur de la chaleur contribuer à l'égalisation de la température au sein de la masse qu'il contient

Il n'y a guère que des corps simples qui soient exempts d'une vio lente corrosion par la cryolithe fondue (carbone, métaux). Et il fau que le produit d'oxydation ne risque pas de se mêler à la cryolithe e de s'y dissoudre. Notre choix s'est donc fixé sur le graphite. Mais i faut un graphite pur. L'usure au rouge suffit à déceler la présence d corps étrangers : nous avons eu entière satisfaction grâce à la Compa gnie Alais-Froges-Camargue, qui nous a offert ces creusets. Aprè démoulage, leur intérieur est aussi lisse et aussi brillant que s'il n'avaient jamais servi. Leur usure est relativement lente. Leur form est cylindrique et leur volume est de 120 cm³.

Un disque de graphite percé d'un trou juste suffisant pour le passage du protège-couple agitateur constitue le couvercle.

Le four. — Le four doit permettre d'élever la température du creuset ou de le laisser se refroidir avec la vitesse que l'on veut e aussi uniformément que possible.

Il doit être assez puissant pour fondre rapidement la cryolithe tou en ne risquant pas la fusion des résistances. Son volume doit êtr juste suffisant pour concilier une bonne uniformité de température e une bonne protection du graphite contre l'oxygène de l'air, grâce à l'atmosphère réductrice créée par le creuset lui-même. Cela évitera le transport continuel et fastidieux d'une bouteille d'azote.

Le four doit être exactement reproductible pour ne pas nécessiter à aque réfection une nouvelle étude du chauffage ou du refroidisse-ent en fonction de l'intensité du courant qui l'alimente.

A 1 000° et pour un tel usage, la résistance d'un four à enroulement t sujette à de fréquentes ruptures. Chaque fois il faut démonter four entièrement. Nous avons adopté un mode de construction qui rmet à la résistance de se dilater de se contracter librement.

Dans l'épaisseur du tube réfrac-ire sont ménagés vingt conduits lindriques parallèles à l'axe (fig. 1). sont les logements des résistances.

Le tube est d'abord calorifugé dans ne enveloppe de tôle, par une cer-ine masse de bourre d'amiante goureusement respectée lors de la fection complète du four.

Ceci fait, les dix résistances sont issées dans leurs logements. Elles nt constituées de fil « Kanthal » roulé en boudins et brasées en rie à l'extrémité inférieure du four. faible courant d'air qui circule le ng des résistances est très favora-le à leur conservation.

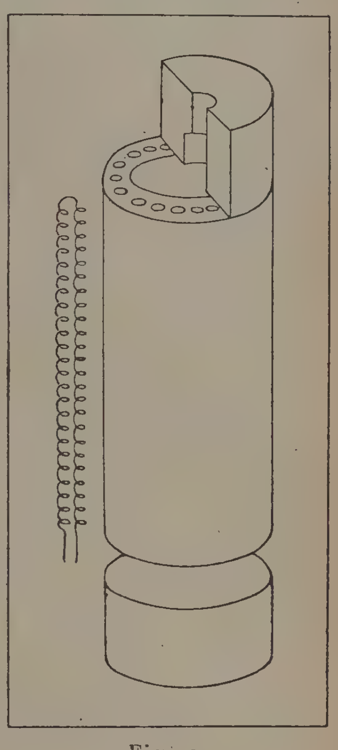


Fig. 1.

Un tel four ne se détériore jamais, nt que la cryolithe n'est pas portée une température supérieure à 100°. Toutefois les résistances sont nangées périodiquement, car elles distendent avec le temps sous action de leur propre poids. Le emplacement du tube est très peu ouvent nécessaire ; il est provoqué ar l'action lente des vapeurs de yolithe qui se dissolvent à la surface intérieure du tube réfractaire forment des boursouflures qui finissent par trop diminuer le pas-ge du creuset.

La hauteur du tube est de 15 cm., celle du creuset de 10 cm. Cette ifférence est suffisante. Le diamètre intérieur du tube et le diamètre ktérieur du creuset sont respectivement de 55 et 50 mm. La partie ıférieure du tube est fermée par un bouchon de ciment réfractaire les fissures soigneusement obturées de poudre d'alumine. Tout ourant d'air est ainsi supprimé. Un creuset protégé par son cou-ercle de graphite ne tarde pas à être dans une atmosphère réductrice

qui le conserve. Après dix expériences, soit plus de 20 heur d'épreuve, le creuset est encore solide. C'est pendant le rapide refro dissement hors du four qu'il s'use le plus.

Le four est bouché à la partie supérieure par deux gros blocs c ciment hémicylindriques accolés permettant le passage du protège couple agitateur

La puissance du four est de 1 kilowatt (10 ohms sous 100 volts 175 g. de cryolithe sont fondus en 30 minutes.

Un premier rhéostat comprend quatre résistances de 5 ohms. U second, à fiches comme une boîte de résistances et en série ave l'autre, permet d'aller de dixième en dixième d'ohm. Le courant es ainsi réglé au 1/10 d'ampère, malgré les variations de la tension d secteur.

Le protège-couple. — Le premier protège-couple fut tourné dan du graphite. Les fils du couple étaient isolés l'un de l'autre par de tubes fins d'alumine frittée. Au bout de quelques minutes dans l cryolithe fondue le spot était à zéro, le couple était rompu La lon gueur de platine soumise à la température de la cryolithe fut sorti en miettes brunâtres, écrasables entre les doigts. L'alumine fritté elle-même était fortement attaquée, et le graphite était vide, san trace de cryolithe. Plusieurs autres expériences donnèrent le mêm résultat : graphite plus épais, remplacement des tubes d'alumine pa des perles de silice ; les perles de silice étaient attaquées elles aussi

Si on se rappelle que le platine et la silice chauffés ensemble peu vent donner des mécomptes, en présence de réducteurs, on pouvai attribuer les insuccès précédents à la présence de silice dans le gra phite. Pour nous assurer de l'influence de la silice, nous avons fai les expériences suivantes :

En l'absence de cryolithe, dans un tube de graphite placé dans u tout petit four spécialement construit, nous avons porté au blan pendant plusieurs heures : d'abord un fil de platine seul, puis un fi de platine en présence de silice finement pulvérisée. Le platine a ét récupéré aussi brillant, aussi souple que s'il n'avait jamais ét chauffé. On ne pouvait donc incriminer ni le graphite, ni la silice.

Dès que le tube de graphite plonge dans la cryolithe fondue, l platine est attaqué en présence de silice ou non. La conclusion es facile : le graphite, aussi pur et aussi compact soit-il, n'est pa imperméable aux vapeurs de cryolithe, bien qu'il ne soit absolumen pas attaqué.

La protection du couple s'effectue alors en mettant dans le tube d graphite un second tube en silice. Plus d'inconvénient du mêm ordre, si ce n'est le remplacement, à chaque expérience, du tube d silice corrodé superficiellement. Si le même tube est employé tro

ngtemps, il finit par s'effriter et c'est le couple qui est attaqué ; non ulement attaqué, mais démuni de sa soudure.

En l'absence de cryolithe, la silice ne casse même pas sous l'action chocs thermiques répétés.

Malheureusement, il est impossible de faire des mesures précises ec ce montage. Le système présente trop d'inertie thermique à use du tube de silice et du trop grand diaètre qu'on est obligé de donner à l'ensemble ur assurer une solidité suffisante.

Nous avons adopté une solution beaucoup us simple : un métal à point de fusion élevé, relativement peu oxydable bien que le plane fût d'ores et déjà exclu.

Une lame de nickel fut noyée pendant toute ne journée dans de la cryolithe fondue, et froidie au sein même de cette cryolithe. écupérée à coups de marteau, elle était goureusement intacte et brillante. Elle était ssi très souple, car elle n'avait été soumise i'à un seul chauffage. Un tube de nickel ickel à 1 o/o de manganèse usinable) donna excellents résultats, si ce n'est qu'un peu oxyde formé à la partie émergente tombait ans la cryolithe. Il ne restait plus qu'à étudier ne bonne réalisation du protège-couple qui rt en même temps d'agitateur.

Le protège-couple doit répondre aux conditions suivantes :

La profondeur d'immersion doit être assez rande, pour que les échanges thermiques ec l'extérieur le long du tube de nickel ne propagent pas jusqu'à la partie voisine de soudure du couple (Ribaud (7)).

Le diamètre doit être minimum, tout en ssurant la solidité.

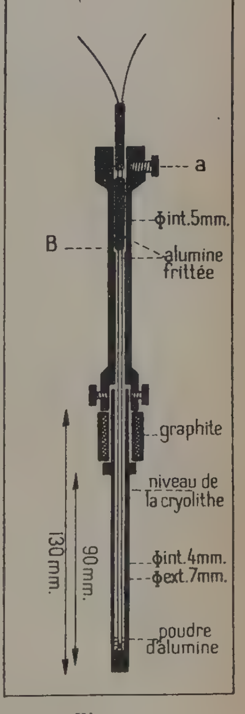


Fig. 2.

Il faut préserver la partie émergente contre l'oxydation pour éviter ue de l'oxyde de nickel se mêle à la cryolithe. Ceci est réalisé à aide d'un petit cylindre de graphite qui repose sur une butée, et i'on change à chaque expérience.

Le schéma ci-dessus (fig. 2) donne les dimensions du protège-couple du manchon sur lequel est fixée la poignée isolante qui sert à nir l'ensemble pour agiter.

Sorti de la cryolithe, le protège-couple est plongé dans un tube de raphite, fixé en permanence à côté du four et maintenu propre, et ui évite l'oxydation pendant le refroidissement. Un léger nettoyage

à la toile émeri enlève la pellicule de cryolithe qui n'a pas eu le temps de s'écouler et le protège-couple est à nouveau utilisé. Cependant il est prudent de ne pas utiliser un protège-couple en nickel à la mesure de plus de 15 points de fusion. Sinon, il finit par casser dans le bain : les 15 chauffages auxquels il a été soumis l'ont fait changer 30 fois de structure. La cassure facile alors présente de gros grains. Avant chaque expérience, la solidité est éprouvée par un essai de torsion avec les mains.

L'isolement électrique des deux fils est assuré par des tubes fins d'alumine frittée. Et il est essentiel, nous le verrons, d'éviter le contact de la soudure et du nickel : aussi, une butée B sur laquelle repose un conduit à deux canaux en alumine frittée, maintient la soudure en suspens un peu au-dessus du fond du tube. Pour plus de sûreté encore, un peu d'alumine en poudre est déposée au fond. Les f. é. m. parasites qui résulteraient de ce contact sont d'ailleurs immédiatement décelables.

Enfin, une vis de serrage (a) empêche toute torsion du couple dans la partie chaude, pour que l'agitation qui doit être assez vigoureuse, puisse se faire en toute sécurité.

Le résultat obtenu est celui-ci : un couple est indéfiniment intact, quant à ses qualités mécaniques (souplesse, solidité). Son remplacement périodique n'est nécessité que par son vieillissement propre.

CHAPITRE II

LE COUPLE — LA MESURE DES F. É. M.

Le couple. — Le couple en platine-platine rhodié est l'instrument international d'interpolation adopté par la Convention Générale des Poids et Mesures (8) en 1927, pour toute la partie de l'échelle comprise entre 660° et 1 100° C. Mais si l'on veut tirer de ce couple le maximum de précision, surtout dans les conditions difficiles où nous opérons, il est nécessaire d'en connaître parfaitement les caractéristiques. Aussi croyons-nous utile de préciser certains points qui définiront les précautions à prendre et le domaine de précision que nous pourrons rechercher, compte tenu de la réalisation de l'équilibre thermique dans la masse en fusion.

Plus précisément c'est le couple Pt-Pt Rh dont la f. é. m. au point de fusion de l'or est de 10,300 μV qui est défini comme instrument international d'interpolation.

La formule d'interpolation est de la forme :

$$e = a + bt + ct^2$$

où e est la f. é. m. mesurée en μV, et t la température centigrade.

Pour calculer les trois coefficients, il faut deux autres points. Ce nt :

le point de fusion de l'antimoine (5 537 μV),

» » l'argent (9 119 μV).

A ces trois points de fusion, on s'est mis d'accord, pour faire correspondre trois points fixes internationaux :

Or	1 063,0 °C
Argent	960,5 »
Antimoine . . .	630,5 »

La précision avec laquelle on définit ces températures, on le voit, t plutôt de l'ordre du demi-degré que du dixième de degré.

Le calcul des trois coefficients donne alors :

$$a = -307{,}5$$
$$b = 8{,}2294$$
$$c = 0{,}00165.$$

es nombres permettent d'établir une table à double entrée donnant température en fonction de la f. é. m. ou de tracer une courbe étalonnage.

Le couple à 10 300 μV a une composition très sensiblement égale la suivante :

Pt 90 o/o, Rh 10 o/o — Pt 100 o/o

e diamètre des fils est 0,5 mm., leur longueur 1 m.).

Il n'est pas possible de réaliser cette composition d'une manière goureuse et constante. Cependant, l'industrie est en mesure de vrer des couples « interchangeables » c'est-à-dire de composition ès voisine. Au point de fusion de l'or, l'écart ne dépasse jamais μV, ce qui correspond à 4° environ. A la livraison, le fournisseur dique la f. é. m. qui correspond au point de fusion de l'or. Pennt tout le temps qu'a duré notre travail, nous avons profité du ême rouleau de Pt et du même rouleau de Pt-Rh, qui indiquaient 280 μV. Ainsi nous trouvions toujours au point de fusion de notre yolithe la même valeur de 9 621 μV, à moins de 1/2 μV près.

De ces données, nous allons montrer qu'au voisinage de 1 000°, si repérage d'une température ne peut se faire qu'avec une précision l'ordre du demi-degré, on peut cependant mesurer une différence température avec une précision bien supérieure au 1/10 de degré. s'agit évidemment ici de la température du point précis où se ouve la soudure du couple, et toute question de fidélité mise à part.

Pour faire correspondre une température à une f. é. m. on lit la mpérature sur la courbe d'étalonnage. On peut aussi, si on veut un lcul plus précis, se servir de la relation d'interpolation. Quoi qu'il soit, du fait que les points fixes ne sont pas définis avec une pré-

cision très supérieure au demi-degré le nombre qu'on obtiendra pour la température doit être limité au chiffre des unités.

Il faut ajouter la correction due à la différence de f. é. m. au point de fusion de l'or.

On peut assimiler la courbe à une droite dans l'intervalle 900°-1 100° où nous sommes, et admettre que la correction est proportionnelle à la température (ou à la f. é. m.).

Pour 1 100° la courbe donne 10 700 µV, et pour 1 000°, 9 600 µV.

20 µV correspondent à 1°8 environ au voisinage de 1 060°. Au voisinage de 1 000° la correction est de 1°6 ou 1°7 pour notre couple.

Une formule de correction meilleure n'aurait évidemment pas de sens.

Calculons par exemple le point de fusion de notre cryolithe (on trouvera plus loin ses caractéristiques). Elle donne la valeur constante de 9 621 µV.

La table du Bureau des Standards de Washington (9) indique :

pour 9 600 µV : 1 002°7
et : pour 9 700 µV : 1 011°3.

Admettons la proportionnalité dans cet intervalle :

A 9 621 µV correspond 1 004°5.

Ajoutons notre correction. Le point de fusion de la cryolithe est :

$$t = 1\,006^\circ\ \mathrm{C} \pm 1^\circ.$$

Au voisinage de 1 000°, le tableau donne :

e(µV)	t	Δe	Δt
9 500	994,0		
9 600	1 002,7	100	8,7
9 700	1 011,3	100	8,6

La courbe est très sensiblement une droite.

La pente est donnée par la formule :

$$\frac{de}{dt} = b + 2ct$$

soit :

$$\frac{de}{dt} = 8{,}2294 + 0{,}0033t.$$

Voici ce que donne un calcul de pentes :

t	$\frac{de}{dt}$	$\frac{dt}{de}$
900	11,85	0,084
1 000	11,52	0,086
1 100	11,19	0,089

On peut vérifier que seule la 3e décimale varie si on fait varier de 1° les trois points fixes internationaux. Prenons par exemple les valeurs suivantes :

$$Sb = 629,5$$
$$Ag = 961,5$$
$$Au = 1\,062$$

Le calcul des coefficients donne :

$$a = 88,93$$
$$b = 7,2571$$
$$c = 0,00222$$

Calculons dans ces conditions la température qui correspondrait au point de fusion de notre cryolithe. On a l'équation :

$$ct^2 + bt + a - e = 0$$

dont la racine positive est :

$$t = 1\,004$$

ajoutons la correction. Il vient : T = 1 005°6.

On a, avec les nouveaux coefficients :

$$\frac{de}{dt} = 7,2571 + 0,00444t.$$

Le tableau des pentes devient :

t	$\frac{de}{dt}$	$\frac{dt}{de}$
900	11,25	0,088
1 000	11,69	0,085
1 100	12,14	0,082

Des calculs analogues montreraient aussi que les pentes ne sont pas plus sensibles à la correction de f. é. m. au point de fusion de l'or, au contraire. Supposons, pour simplifier, que la courbe d'étalonnage soit une droite passant par l'origine. Au point de fusion de l'or (en tout point d'ailleurs) on aurait, pour un couple à 10 300 µV :

$$\frac{dt}{de} = \frac{t}{e} = \frac{1\,063}{10\,300} = 0{,}1032$$

et pour notre couple à 10 280 µV :

$$\frac{dt}{de} = 0{,}1034.$$

Au point de fusion de la cryolithe, on peut par conséquent admettre la relation :

$$dt = 0{,}086 de$$

et on voit que si le point de fusion est défini comme étant 1 006° C c'est avec la précision du degré sans beaucoup plus. Mais les abaissements de ce point de fusion peuvent être théoriquement mesurés à 1/100 de degré près, si l'on sait mesurer le 1/10 de µV.

1 µV correspond à 0°086.

C'est justement à 1 µV près que nous saurons mesurer nos abaissements de point de fusion. La précision de notre cryoscopie atteint donc le 1/10 de degré.

La fidélité est une question plus délicate que la sensibilité.

Dans notre protège-couple, à la réalisation duquel le plus grand soin est apporté, le couple est rigoureusement soustrait à une action chimique, en particulier celle des vapeurs de cryolithe. Il est aussi rigoureusement soustrait aux actions mécaniques : torsion, étirement, chocs. Il n'y a pas de jeu entre les tubes d'alumine et le nickel. Le couple n'est sorti de son protège-couple que lorsqu'il est bien refroidi, et avec les plus grandes précautions.

Dans ces conditions, le point de fusion de la cryolithe pure est rigoureusement le même (9 621 µV à moins de 1/2 µV près) lorsque le couple a servi à la mesure d'une soixantaine de points de fusion. Mais à ce moment et cela régulièrement pour tous les couples que nous avons utilisés, la f. é. m. commence à baisser. On pourrait faire une correction sur l'abaissement du point de fusion en tenant compte de la vitesse avec laquelle varie la f. é. m. par le tracé de la courbe de la f. é. m. correspondant à la cryolithe pure, en fonction du nombre de points de fusion mesurés. Mais il vaut bien mieux changer le couple, car bientôt la f. é. m. se met à varier très irrégulièrement. Le couple est usé. Nous avons reconnu qu'il est inutile d'insister.

Quelle est la cause de ce vieillissement des couples ? L'évaporation du rhodium ne semble pas être reconnue sensible à des températures ne dépassant pas 1 200°. Il n'y a pas d'attaque chimique, le vieux platine est aussi brillant que le neuf. L'atmosphère est-elle trop réductrice ? Cela serait plausible si nous employions des perles de silice au lieu de tubes d'alumine frittée (Ribaud (7)). Nous croyons plutôt à l'action des chocs thermiques répétés, qui, à un degré toutefois beaucoup moindre que pour le nickel, ne sont pas sans provoquer une modification du platine.

Il est donc nécessaire de procéder à un étalonnage très fréquent. Nous verrons que notre méthode consiste à le faire constamment par le point de fusion de la cryolithe pure dont l'homogénéité est parfaite, et qui peut servir d'étalon. Peu nous importe la valeur exacte de son point de fusion (à moins de 1° près). Ce qui importe, c'est qu'il donne une f. é. m. constante, à moins de 1 μV près.

Une altération, si légère soit-elle, des fils du couple (étirement, torsion, accident mécanique quelconque qui provoque un défaut d'homogénéité) ne modifie pas sensiblement la f. é. m. du couple. Mais elle introduit des f. é. m. parasites locales plus ou moins importantes, non constantes, et dont il est impossible de se débarrasser. Le couple est perdu pour des mesures de précision. Aussi le couple est-il un instrument que l'on doit manier avec de grandes précautions. La réalisation du protège-couple ne doit en être que mieux soignée.

Une altération aussi légère soit-elle des fils du couple fait varier considérablement la résistance électrique. Et cette résistance varie énormément avec la température. Ainsi la résistance d'un couple standard comme le nôtre est de 4 ohms à 1 000° alors qu'elle n'est que de 1 ohm à 0° (Ribaud (7)). La résistance dépend non seulement de la longueur, du diamètre et de l'homogénéité mais aussi de la profondeur d'immersion dans l'enceinte chaude et du gradient de température en chaque point.

Aussi la méthode correcte des mesures des f. é. m. est-elle une méthode de zéro à l'aide d'un potentiomètre. La f. é. m. du couple est équilibrée à chaque instant par une f. é. m. connue. Les variations de résistance du couple sont sans importance.

Nous avons été obligé cependant de faire des mesures par une méthode d'élongation. Nous dirons à ce sujet les précautions que nous avons prises.

La mesure des f. é. m. — La source froide du couple doit être à 0° avec une bonne précision. Les deux extrémités libres des fils sont brasées sur deux fils de cuivre de bonne qualité, protégés électrostatiquement par une gaine métallique reliée au sol. Les deux soudures ainsi constituées, et isolées l'une de l'autre, baignent dans de l'huile

de vaseline surmontée de paraffine au fond d'un tube de verre. Ce tube plonge dans le mélange eau distillée-glace, d'un vase de Dewar argenté enfermé dans un coffret de bois. Un agitateur mécanique brasse le tout énergiquement et sans arrêt. Ces conditions sont nécessaires si l'on veut être sûr de réaliser la température de 0° à moins de 1/100 de degré près.

Les deux fils de cuivre sont branchés sur un potentiomètre de précision MECI muni d'un dispositif dit à « pont double » qui reporte les résistances de contact dans le circuit du galvanomètre où elles n'ont plus d'importance. Des précautions spéciales sont prises dans la construction contre les f. é. m. parasites d'origine thermoélectrique et les variations de résistance qui résulteraient de variations de température.

Les 1/2 μV sont donnés par lecture directe. Les divisions sont assez grandes pour pouvoir apprécier le 1/10 de μV.

Le courant fourni par deux piles sèches à dépolarisation par air et réglé à l'aide d'une pile étalon MECI reste très constant pendant tout le temps que dure un palier. Il ne varie pas suffisamment pour avoir une influence décelable sur la f. é. m. correspondant au palier.

Un bon retour à zéro est la principale condition que doit réaliser le galvanomètre. Celui que nous avons adopté est un AOIP dont le spot automatique et très lumineux se déplace sur une petite échelle qui fait corps avec lui. Cela évite un montage optique et facilite beaucoup une lecture rapide. Il est utilisé en régime apériodique pour que l'équilibrage puisse se faire avec le plus de continuité possible. Il est nécessaire dans notre cas qu'une variation de f. é. m. de 1 μV se traduise par une élongation assez grande. La soudure du couple étant à 1 000° et dans les conditions de cryoscopie, cette élongation est de 1,5 mm. Le spot très fin permet d'apprécier le 1/4 de millimètre.

Pendant le tracé d'une courbe, la main droite agite d'une manière continue, alors que la main gauche sur le curseur du potentiomètre équilibre à chaque instant. Toutes les 15 secondes, on note la f. é. m. indiquée par le potentiomètre.

Les f. é. m. parasites — Outre les f. é. m. parasites locales, le long des fils de platine, qui sont accidentelles, et nécessitent le remplacement du couple, il peut y en avoir, d'autres, qui ont deux origines.

D'abord il est impossible d'éviter des fuites de courant de chauffage au sein de la cryolithe fondue. Dans un travail remarquable et très instructif, Nikitine (10) a étudié la conductibilité électrique de l'alumine et des porcelaines en fonction de la température. Aux températures dépassant 1 200° ou 1 300°, elles deviennent nettement

conductrices, ce qui produit des dérivations entre la résistance de chauffage du four et les fils du couple.

Dans notre cas, à 1 000°, les tubes réfractaires sont tout à fait isolants. Mais à la longue, ils s'imprègnent de cryolithe et des fuites de courant parviennent jusqu'au tube de nickel à travers le graphite et la cryolithe fondue.

L'interruption du courant de chauffage suffit à déceler les perturbations qui en résultent.

Les autres f. é. m. parasites sont indépendantes du courant de chauffage. Elles proviennent du fait que la chaîne :

$$C - AlF_6Na_3 - Ni$$

est électromotrice, même sans électrolyse préalable. Le système fonctionne comme une pile.

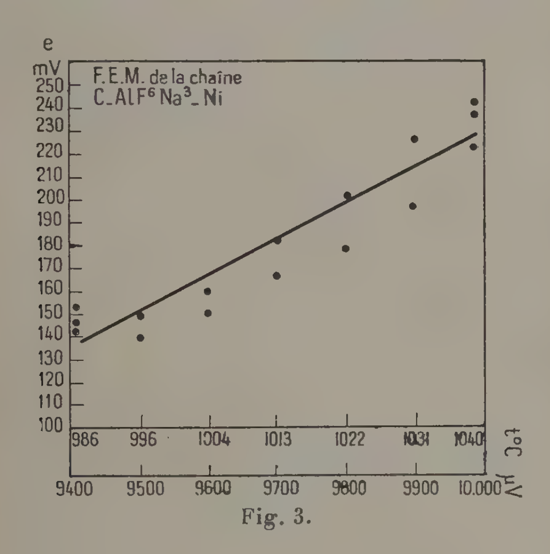


Fig. 3.

Nous avons étudié la f. é. m. de cette pile en reliant à l'aide de fils de nickel le creuset et le protège-couple à un second potentiomètre permettant la mesure de f. é. m. assez grandes. Le protège-couple était maintenu en suspension pour éviter le contact avec le graphite.

Le pôle + est au nickel, le pôle — au graphite. La figure 3 donne les valeurs des f. é. m. mesurées en fonction de la température. Chaque mesure a été faite courant de chauffage coupé bien qu'il soit sans influence sensible. On voit que l'effet est assez important, de l'ordre de 2/10 de volt, et qu'il est une fonction nettement croissante de la température (cette fonction dépend des dimensions des électrodes).

Nous avons comparé ce que donnerait le remplacement du nickel par du graphite. Le protège-couple étant repoussé contre la paroi du creuset, sa place a été occupée par une tige de graphite de même dimension. On constate alors que l'effet de pile n'a pas cessé. Les f. é. m. sont même assez grandes et très irrégulières. Elles sont toujours de même signe.

L'effet de pile ne devient petit que si on réalise la symétrie des deux pôles en plongeant symétriquement deux tiges de graphite d'égal diamètre. Les f. é. m. ne sont pas nulles, mais elles varient relativement peu autour du zéro, en changeant de sens constamment.

Il faut par conséquent prendre beaucoup de précautions dans l'isolement électrique du couple à l'intérieur du protège-couple, en particulier pour éviter le contact de la soudure et du nickel. Notre protège-couple, tel qu'il a été décrit, est parfaitement étanche aux vapeurs de cryolithe. Il élimine entièrement les f. é. m. parasites.

La vérification permanente en est faite par le moyen suivant. Le potentiomètre est muni d'une prise de terre qui fait partie de sa construction. S'il n'y a pas de f. é. m. parasites, la mise au sol ne perturbe rien. S'il y en a, le spot dévie.

CHAPITRE III

LA MÉTHODE CRYOSCOPIQUE. LA SURFUSION. ABAISSEMENTS ET MOLARITÉS

La méthode cryoscopique. — En principe, les paliers de solidification et de fusion doivent coïncider. La coïncidence est assez difficile à réaliser dans le cas de la cryolithe, quelle que soit la vitesse de réchauffement. Tant que l'agitation est bonne, les courbes de solidification sont toujours belles, et le point où apparaît le premier cristal est défini sans ambiguïté. Parfois, on arrive à obtenir de belles courbes de fusion. Les deux points de solidification et de fusion précédemment définis coïncident alors ; à moins de 1 μV près. Mais de nombreux essais sont infructueux : les courbes sont trop irrégulières pour pouvoir définir le point où disparaît le dernier cristal.

Cela tient au fait suivant : lors de la solidification, quand les premiers cristaux se forment, ils sont disséminés dans la masse, et ils évoluent facilement sous l'action de l'agitateur. Mais à la fusion, on n'arrive généralement qu'à déplacer le bloc solide plus lourd et aggloméré au fond du creuset sans pouvoir le disperser. Les beaux paliers de fusion sont obtenus en provoquant d'abord une congélation préalable partielle juste suffisante, en agissant adroitement et avec plus ou moins de hasard sur le courant de chauffage. C'est dif-

ficile, des mesures de fusion seraient manquées la plupart du temps. C'est donc toujours par le point de solidification que l'on opérera, en traçant des courbes de refroidissement. On y est d'ailleurs tout naturellement conduit : pour pouvoir introduire le protège-couple et préparer la solution, il faut fondre d'abord.

A chaque mesure cryoscopique, il faut s'assurer de la fidélité du couple et de l'inexistence des f. é. m. parasites. Aussi l'expérience est-elle conduite de la façon suivante :

On fond la cryolithe, on introduit le protège-couple. On chauffe jusqu'à 1 040° mais on ne dépasse pas cette température. On donne au courant de chauffage l'intensité qui correspond à la vitesse optimum de refroidissement : dès que la température atteint 1 020° ou 1 015°, on commence à agiter. On enregistre le palier de solidification de la cryolithe pure. On refond. A 1 040° on verse, à l'aide d'une cuillère de porcelaine spéciale, la quantité pesée du corps a étudier. On enregistre le palier de solidification correspondant.

L'agitation est l'acte capital dans la réalisation de l'équilibre entre les deux phases solide et liquide en présence. Nous n'avons pas trouvé le moyen de réaliser une agitation mécanique à cette température. Il y aurait plus d'inconvénients que d'avantages. Nous avons essayé divers procédés, mais le meilleur est le plus simple : l'agitation à l'aide du protège-couple lui-même. L'agitation doit être vigoureuse, sans projeter pour cela de la cryolithe hors du creuset. On ne doit pas décrire des cercles horizontaux, mais des ovales dans un plan vertical, pour que l'égalisation ne se fasse pas seulement dans des plans horizontaux, mais aussi sur toute la hauteur. On jugera du résultat obtenu sur les courbes enregistrées photographiquement dont il sera question plus loin (fig. 12).

La vitesse de refroidissement ne doit pas être trop grande, sinon les paliers sont trop courts et l'agitation ne suffit plus à uniformiser convenablement la température. Un refroidissement trop rapide produit assez facilement la surfusion et il faut l'éviter.

La vitesse de refroidissement ne doit pas être trop petite, comme il a déjà été expliqué. La vitesse optimum est de 2° par minute. Elle est reproduite exactement dans toutes les expériences, en réglant toujours l'intensité de chauffage à la même valeur à moins de 1/10 d'ampère près. De 1 000 watts, la puissance du four est réduite à 450 watts.

Les paliers obtenus durent plus de 10 minutes, l'agitation est possible pendant plus de 5 minutes où les paliers très beaux définissent sans ambiguïté le point d'apparition du premier cristal.

Théoriquement, il n'y a que les paliers des solutions qui devraient être inclinés. Pratiquement, les paliers de cryolithe pure le sont aussi. La f. é. m. de 9 621 μV au début est régulièrement de 9 610 μV, au bout de 5 minutes. La chaleur absorbée par le refroidissement

du four augmente d'une manière très sensiblement proportionnelle au temps (si on veut admettre la proportionnalité à l'abaissement de température du palier) dans les conditions où nous sommes. La température d'équilibre est abaissée proportionnellement au temps. Les paliers sont des droites légèrement inclinées.

On pourrait songer à augmenter la puissance du four à un moment donné pour essayer d'avoir des paliers horizontaux. Cela ne fait que les perturber et n'aurait de sens que si l'on possédait un vase adiabatique qui n'existe pas.

Quoi qu'il en soit, c'est toujours le point d'intersection de la droite du palier et de la tangente à la courbe de refroidissement du liquide qui est pris comme point de solidification. Les conditions expérimentales étant rigoureusement identiques pour la cryolithe pure et la solution, on mesure exactement l'abaissement de point de fusion.

La surfusion. — La cryolithe entre très facilement en surfusion. Il suffit de porter le liquide à 1 100° pour être à peu près certain de l'obtenir à un degré plus ou moins accentué. Mais dans les mesures de précision, il est absolument nécessaire de l'éviter. Pour cela on ne dépassera pas 1 040°. La convention des poids et mesures l'a ellemême reconnu au sujet de l'antimoine, qui entre aussi très facilement en surfusion.

Une méthode de surfusion ne peut avoir de valeur qu'avec un récipient adiabatique (Müller (11)) ou dans des conditions telles que celles où opérait Raoult.

Raoult faisait cesser la surfusion qu'il produisait d'une façon systématique en laissant son vase cryoscopique dans son mélange réfrigérant. La température ne remontait pas jusqu'au point de fusion réel, mais un peu au-dessous. L'erreur était proportionnelle à la différence entre la température observée T et la température du bain réfrigérant appelée température de convergence C (C pouvait varier d'ailleurs à volonté). On pourrait dans notre cas prendre la température à l'instant où cesse la surfusion en guise de température de convergence. Mais on est déjà très loin de la petite différence T-C de Raoult et les résultats sont bien trop irréguliers pour pouvoir établir quelque formule de correction que ce soit. On a suivant le cas un réchauffement qui fait remonter la température pendant quelques secondes un peu plus haut que le point de fusion (solidification brusque) ou bien un arrondi très variable au-dessous du point de fusion réel. Il est absolument impossible de tracer sans ambiguïté le point d'intersection défini plus haut. Les différences sont très variables et peuvent atteindre 1°. Toute mesure où il y a eu surfusion est une mesure à rejeter.

Abaissements et molarités. — Notre précision légèrement supérieure au 1/10 de degré nous permet de mesurer des abaissements

de l'ordre de 8/10 ou de 1° sans erreur sensible. Les corps que nous étudions ont des masses moléculaires qui ne sont pas très grandes. Cela nous permet d'atteindre facilement en général des molarités de l'ordre de 5.10^{-3}. Ces molarités sont suffisantes pour extrapoler à l'origine sans ambiguïté.

Nous avons ainsi atteint à 1 000° le domaine de la bonne cryoscopie en solution aqueuse, où on mesure couramment un abaissement avec la précision de 1/1 000 de degré. A 1 000° la précision est compensée par les grandes valeurs des constantes cryoscopiques proportionnelles au carré de la température absolue de fusion.

DEUXIÈME PARTIE

CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA CRYOLITHE FONDUE. VÉRIFICATION DES LOIS CRYOSCOPIQUES. CRYOSCOPIE DES CHLORURES ET DES FLUORURES

CHAPITRE V

LA CRYOLITHE ET LES SOLVANTS CRYOSCOPIQUES

En outre de la cryoscopie dans les corps purs, seule connue de Raoult, il s'est développé des méthodes intéressant les mélanges de sels et d'eau et plus précisément les points de transition, points indifférents, points d'eutexie de tels mélanges.

Nous verrons que la cryolithe rentre dans une catégorie classique de solvants cryoscopiques : les « points indifférents ». Son originalité résidera surtout dans la valeur élevée de son point de fusion.

La cryolithe existe à l'état naturel, surtout au Groenland. Elle peut se trouver cristallisée avec de l'eau (7 molécules). Généralement elle est anhydre. Sa formule correspond à la composition AlF_3, 3NaF. Artificiellement, on peut la préparer par exemple par action de l'alumine hydratée sur une solution aqueuse de fluorure de sodium, jusqu'à neutralisation de l'acidité. Il est rare cependant qu'on arrive exactement à la composition AlF_3, 3NaF. On obtient une solution plus ou moins concentrée de l'un ou l'autre des deux fluorures dans la cryolithe. C'est ainsi que dans l'industrie on distingue les « bains acides » et les « bains alcalins » (les premiers étant plus riches en AlF_3, les autres en FNa).

La cryolithe n'est pas un mélange de deux fluorures, mais un corps bien défini, un fluoaluminate qu'on peut considérer comme dérivant de l'acide fluoaluminique $(AlF_6)H_3$. Le présent travail en donnera d'ailleurs une vérification précise : la cryolithe est un sel de sodium.

Pour fusion d'un mélange de $3x$ molécules de FNa et de x molécules de AlF_3, on obtient la cryolithe. L'étude du diagramme binaire NaF — AlF_3 a été faite notamment par Fedotieff et Iljinsky (12). C'est

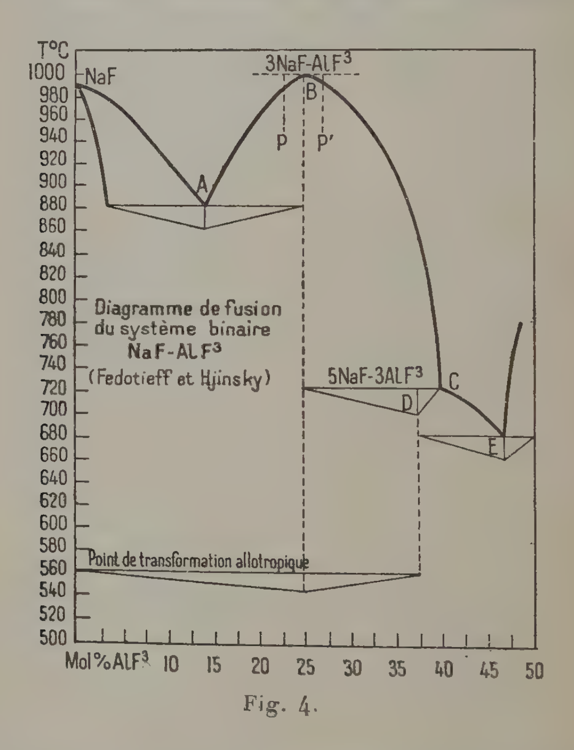


Fig. 4.

un travail fondamental pour nous et remarquable par sa précision et le soin que les auteurs ont apporté à leurs expériences. Ils ont trouvé pour les points de fusion de FNa ou de la cryolithe par exemple des valeurs très acceptables. Leur précision était supérieure à 5°, elle était très bonne par conséquent pour ce genre de travail. Nous reproduisons ci-dessus (fig. 4) le diagramme tracé par Fedotieff et Iljinsky.

L'addition de AlF_3 abaisse le point de fusion de FNa, et on arrive à un premier eutectique A de FNa et AlF_3, c'est l'eutectique NaF — AlF_6Na_3 car la courbe remonte et son maximum B correspond à $AlF_3 3NaF$. C'est la cryolithe. Le sommet est arrondi. Une addition de FNa ou de AlF_3 abaisse le point de fusion de la cryolithe. Mais ce

ommet est un « point indifférent », indifférent à une addition infini-
ent petite de l'un des constituants : la tangente est horizontale.

La courbe redescend et présente une brisure C. C'est un point de ransition. Nous sommes dans le domaine de la chiolithe, $3AlF_3$, NaF ou mieux $(Al_3F_{14})Na_5$. La chiolithe est aussi une espèce chimique ue l'on trouve dans la nature. Mais au-dessus de 735°, elle est dissoée en cryolithe et AlF_3. Si elle était stable, nous aurions au lieu 'un point de transition, d'abord un eutectique DAlF_6Na_3 — $Al_2F_{14}Na_5$, uis une remontée jusqu'à un point indifférent correspondant à la iolithe, tout comme précédemment, mais dans un intervalle de oncentrations beaucoup plus restreint.

Enfin un dernier eutectique chiolithe — AlF_3 précède la remontée ers le point de fusion de AlF_3, point de fusion hypothétique toutepis, puisque AlF_3 se sublime directement. Il n'y a qu'en solution que lF_3 est liquide et stable à 1 000°.

Presque en même temps, en 1913 aussi, paraissait un travail anaogue à celui de Fedotieff et Iljinsky. Il est dû à Puschin et Basow (13). Ces auteurs reproduisent de très près le diagramme précéent, bien qu'ils attribuent à la chiolithe une composition un peu ifférente ($2AlF_33NaF$) et que les points de fusion qu'ils indiquent oient trop élevés. Quoi qu'il en soit, ce travail est aussi de grande aleur, car ses auteurs montrent que les systèmes :

$KF — AlF_3$
$LiF — AlF_3$
$RbF — AlF_3$
$CsF — AlF_3$

onnent des diagrammes tout à fait analogues à celui qui est relatif u système $NaF — AlF_3$. On peut ainsi réaliser des cryolithes de K, e Li, de Rb, de Cs. Ce fait n'est pas en désaccord avec le rôle de athion attribué précédemment au sodium.

La cryolithe fondue conduit le courant. Elle est électrolyte. Ainsi iontelli (14), en utilisant une cathode de plomb, a pu fixer le odium (gazeux à la température de la cryolithe fondue) sous forme 'alliage avec le plomb. La cryolithe est donc bien un sel de sodium. r le diagramme binaire $NaF — AlF_3$ indique que ces deux fluorures ont les « constituants » de la cryolithe (plus exactement, ce sont le uorure de sodium et la chiolithe). Les atomes s'arrangent par onséquent, en donnant naissance à l'ion complexe $AlF_6^{\equiv}$. A l'état ondu (nous le vérifierons) nous aurons au sein des molécules AlF_6Na_3 s'il en reste) une quantité énorme d'ions $AlF_6^{\equiv}$ (eux-mêmes dissociés) t d'ions Na^+.

La cryolithe, en tant que solvant cryoscopique est absolument anaogue au chlorure de calcium hydraté $Cl_2Ca, 6H_2O$ expérimenté d'une

manière très poussée par M. le professeur E. Darmois et ceux de ses élèves qui nous ont précédé dans le domaine de la cryoscopie. Ainsi le travail de Roger Chalin (15-16) est fondamental pour le nôtre. $Cl_2Ca, 6H_2O$ correspond à un maximum à tangente horizontale du diagramme Cl_2Ca — H_2O. Il fond ou se solidifie à température constante, comme un corps pur. Ses constituants sont Cl_2Ca et H_2O. Mais à l'état fondu, il renferme de très nombreux ions Cl^- et Ca^{++} au sein des molécules d'eau. $Cl_2Ca, 6H_2O$ est dissocié à l'état fondu. Cela peut constituer, si l'on veut, une hypothèse sur laquelle repose un théorème de la thermodynamique des solutions et que la cryoscopie vérifie. Nous en rappellerons la démonstration dans le chapitre suivant, en l'appliquant à la cryolithe.

Quelles raisons ont conduit à employer des solvants tels que $Cl_2Ca, 6H_2O$? Nous allons rappeler brièvement l'histoire des solvants cryoscopiques. Nous verrons que d'une manière générale tout corps pur ou tout mélange caractérisé comme un « point indifférent » par une solidification ou une fusion à température constante peut être utilisé comme solvant cryoscopique.

Les solvants de Raoult (1830-1900) furent l'eau puis des corps organiques, tels que l'acide acétique ou le benzène. Voici la loi de Raoult telle qu'il l'a énoncée lui-même :

« Dans un même dissolvant, les abaissements moléculaires sont les mêmes pour toutes les substances organiques et en général pour toutes les substances qui n'y subissent ni condensation ni dissociation. »

Vant-Hoff (1852-1911) établit théoriquement, après les expériences de Raoult, les lois de la tonométrie. L'idée genérale à cette époque était qu'une solution très diluée dans un solvant pur tel que l'eau, est assimilable à un gaz parfait. D'où la notion de pression osmotique, qu'il faut maintenant d'ailleurs remplacer par une notion meilleure, pour la cryoscopie : le concept des solutions idéales (2).

Actuellement, la cryoscopie a de très loin dépassé la détermination des masses moléculaires. On opère même maintenant sur des corps dont la masse moléculaire est parfaitement connue. Un électrolyte dissous dans l'eau par exemple, donne naissance à des ions : NaCl en donne deux, SO_4H_2 trois, NaOH deux, etc. On constate que l'abaissement moléculaire est égal à la constante cryoscopique du solvant multipliée par un nombre entier qui est le nombre d'ions dissociés. Ceci à la limite toutefois, pour les concentrations nulles. Les ions comptent pour des molécules. Aux concentrations plus grandes, on a parfois des écarts mais la cryoscopie permet de définir l'état moléculaire ou ionique d'une substance dissoute. Elle permet de compter les ions; ou bien encore de mesurer un degré de polymérisation.

Dès 1895, Löwenherz (17) a montré que les lois de la cryoscopie relatives au point de congélation d'un corps tel que l'eau sont valables

au point de transition d'un hydrate salin comme le sel de Glauber. Au début du siècle, s'est aussi développée la cryoscopie dans les points indifférents ($Cl_2Ca, 6H_2O$; $NO_3Li, 3H_2O$) avec les travaux de Livingston (18) et de Boutaric (19). Les auteurs montrent que l'abaissement moléculaire est celui qu'on calcule par la loi de Vant-Hoff, mais ils ne s'expliquèrent pas certains résultats. Dans $SO_4Na_2, 10H_2O$, ClNa par exemple donnait l'abaissement normal, ClK l'abaissement double.

Il y eut quelques travaux dans les électrolytes fondus : ClNa, KF, dans ClK (Nernst, Ostwald, Sackur (20)). Mais les résultats furent mal interprétés. Le rôle de « l'ion commun » n'apparaissait pas encore ou fut rejeté.

C'est à la suite du théorème de Stortenbeker (21) et de sa démonstration thermodynamique par Lewis (22) que la cryoscopie dans tous ces solvants a été comprise (Goodwin et Kalmus (23)) et s'est réellement développée avec les travaux de M. le professeur E. Darmois et de ses élèves.

Tous ces solvants ont des paliers de fusion ou de solidification analogues à ceux des corps purs, et ils ont la particularité d'être dissociés en leurs composants quand ils sont fondus. Le progrès fondamental est d'abord de prendre l'abaissement moléculaire limite, et non plus une moyenne de mesures.

A tous ces solvants se sont enfin ajoutées les solutions eutectiques, avec les travaux de Müller (11). Une solution eutectique de NO_3K dans l'eau, par exemple, est riche en ions NO_3^- et K^+. Pendant la solidification de l'eutectique, la concentration de la phase liquide ne varie pas.

Tous ces solvants fondent ou se solidifient à température constante, du moins quand les conditions expérimentales sont bonnes, justement parce que la composition de la phase liquide ne varie pas quelles que soient les proportions des deux phases en présence.

Au contraire, on sait que la température de fusion ou de solidification de la solution d'un corps quelconque dans ces solvants varie au cours du phénomène, car la phase solide ne contient que des cristaux du solvant, et la concentration de la phase liquide varie au fur et à mesure de la formation ou de la disparition de ces cristaux.

La loi de Raoult s'applique, et la loi des ions dissociés et de l'« ion commun » est la même quel que soit le solvant : point indifférent, de transition ou d'eutexie.

CHAPITRE VI

LE THÉORÈME DE STORTENBEKER. SON APPLICATION A LA CRYOLITHE FONDUE

Une petite addition de FNa ou de AlF_3 ne fait pas varier sensiblement le point de fusion de la cryolithe, ce qui est contraire à la loi de Raoult. H. A. Lorentz (24) en a vu la raison (il s'agissait alors du point indifférent d'un hydrate salin) dans une dissociation à l'état fondu. Stortenbeker (21) a démontré qu'alors une addition petite de l'un des constituants de l'hydrate ne doit pas faire varier le point de fusion d'une façon appréciable. La démonstration thermodynamique, simple, est due à Lewis (22) en 1907.

On peut partir d'un équilibre tel que :

$$Cl_2Ca, 6H_2O \rightleftarrows Cl_2Ca + 6H_2O.$$

Mais il faut remarquer, comme l'indique M. E. Darmois (25), que la démonstration s'applique aussi bien à une dissociation électrolytique qu'à une dissociation ordinaire. Si on désigne la température de fusion par t, une concentration par le symbole [ ], on a pour un équilibre :

$$AB \rightleftarrows A + B$$

comme le précédent :

$$\frac{dt}{d[A]} = 0 \qquad \frac{dt}{d[B]} = 0$$

et pour un équilibre tel que :

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+,$$

on a :

$$\frac{dt}{d[A^-]} = 0 \qquad \frac{dt}{d[B^+]} = 0.$$

Or Chalin (15) a montré que le point de fusion de $Cl_2Ca, 6H_2O$ est indifférent à l'ion Ca^{++} du chlorate par exemple, et non pas seulement à la molécule Cl_2Ca (fig. 5). Il faut donc admettre que la dissociation n'est pas la précédente, mais celle-ci :

$$Cl_2Ca, 6H_2O \rightleftarrows 2Cl^- + Ca^{++} + 6H_2O.$$

La démonstration reste la même.

Et cela s'accorde parfaitement avec le fait que le point de fusion de ClNa est indifférent à l'ion Cl^- de ClK : ClK dissous dans ClNa donne l'abaissement simple alors que dans l'eau il donne l'abaissement double (Goodwin et Kalmus (23)).

Dans les idées actuelles, un sel fondu doit être dissocié entièrement, ou presque, en ses ions, aussi bien ClNa que $Cl_2Ca, 6H_2O$. Et il en est de même pour un électrolyte dissous, c'est l'hypothèse de la dissociation totale de Debye (2), contraire aux idées d'Arrhénius.

Cette dissociation totale a l'air dans certains cas inexacte. Ainsi la constante cryoscopique 41,5 du $Cl_2Ca, 6H_2O$ donnée par Chalin est relative à 100 g. de solvant et non à 1 000 g. Il donne pour abaissements moléculaires limites de Br_2Ca et I_2Ca dans $Cl_2Ca, 6H_2O$ respectivement 60,3 et 65,4, c'est-à-dire 1,45 et 1,6 fois la constante cryoscopique. C'est parce que la précision ne permet pas toujours d'aller assez loin vers les faibles concentrations. Deux résultats tels que les précédents n'ont pas pu être assez poussés, Br_2Ca et I_2Ca devant donner tous les deux 2 fois la constante cryoscopique. Cette difficulté est due à la très grande pente de certaines courbes aux faibles molarités ; la courbe décrit un coude très prononcé (considérer aussi la courbe de Chalin relative à I_2Cd). Le coude correspond à une ionisation plus poussée de la molécule qui peut n'être complète qu'à partir d'une certaine dilution, comme nous l'avons déjà rappelé. Il peut aussi correspondre à la démolition d'une molécule complexe.

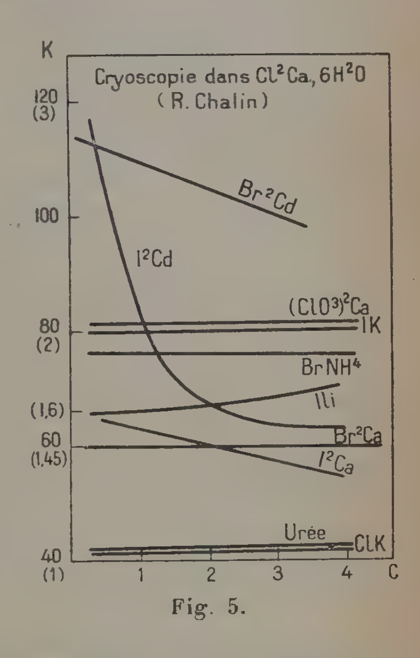


Fig. 5.

Au sujet de la cryolithe, nous pourrions nous servir du théorème de Stortenbeker et de nos résultats cryoscopiques pour définir sa constitution physico-chimique à l'état fondu. Nous opérerons en sens inverse. Nous définirons (et cette définition sera notre hypothèse) les ions de la cryolithe fondue par les résultats de l'analyse thermique de Fedotieff et Iljinsky et par des considérations électrolytiques. Nous appliquerons la démonstration de Lewis à l'équilibre obtenu. Et nous en tirerons les conséquences que nous devrons vérifier expérimentalement par cryoscopie.

La cryolithe n'est pas un mélange de deux fluorures, c'est un sel : AlF_6Na_3. Mais à l'état fondu, les ions sont séparés et ils possèdent le degré d'agitation correspondant à l'état liquide. Les résultats de l'analyse thermique semblent indiquer une dissociation de l'ion complexe :

$$AlF_6^{\equiv} \rightarrow AlF_3 + 3F^-$$

si on admet comme démontré que AlF_3, au contraire de FNa, n'est pas électrolyte.

En effet, les deux constituants de la cryolithe sont FNa et la chiolithe. La dissociation de la cryolithe s'effectue donc d'abord suivant le schéma :

$$3AlF_6Na_3 \rightarrow (4F^- + 4Na^+) + (Al_3F_{14}^{\equiv} + 5Na^+)$$

soit :

$$3AlF_6Na_3 \rightarrow 4F^- + 9Na^+ + Al_3F_{14}^{\equiv}$$

(La chiolithe est aussi un électrolyte : elle est conductrice à l'état fondu).

Remarquons qu'on peut aussi bien considérer la chiolithe avec la formule $Al_2F_9Na_3$ de Puschin et Baskow : le résultat est le même, les formules transitoires étant simplement quelque peu allégées.

Mais la chiolithe au-dessus de 735° est dissociée en cryolithe et fluorure d'aluminium :

$$3Al_3F_{14}^{\equiv} \rightarrow 5AlF_6^{=} + 4AlF_3.$$

D'où :

$$3AlF_6Na_3 \rightarrow 4F^- + 9Na^+ + 5/3AlF_6^{=} + 4/3AlF_3$$

soit en réduisant :

$$AlF_6Na_3 \rightarrow 3F^- + 3Na^+ + AlF_3.$$

Telle est la dissociation de la cryolithe fondue que nous prendrons comme hypothèse. Remarquons que si l'on conservait les ions $AlF_6^{=}$ en ne réduisant pas l'équation précédente, cela ne changerait pas le résultat de la démonstration que voici. Il y aurait un n_5 en plus.

Au moment de l'équilibre solide-liquide de la cryolithe, nous avons n_1 molécules de solide en équilibre avec n_2 molécules AlF_3, n_3 ions F^- et n_4 ions Na^+ :

$$n_1AlF_6Na_3 \rightleftarrows n_2AlF_3 + n_3F^- + n_4Na^+$$

mais avec les relations suivantes, valables quelle que soit la proportion des deux phases en présence :

$$n_3 = n_4 = 3n_2.$$

L'équilibre peut s'écrire :

$$n_1AlF_6Na_3 \rightleftarrows n_2(3F^- + 3Na^+ + AlF_3).$$

Appelons φ l'énergie libre du mélange, $\bar{\varphi}_1$, $\bar{\varphi}_2$, $\bar{\varphi}_3$, $\bar{\varphi}_4$ les énergies libres partielles de ses constituants.

L'équation de Gibbs s'écrit :

$$n_1 d\overline{\varphi_1} + n_2 d\overline{\varphi_2} + n_3 d\overline{\varphi_3} + n_4 d\overline{\varphi_4} = 0$$

ou, d'après les relations :

$$n_3 = n_4 = 3n_2$$

$$(1) \qquad n_1 d\overline{\varphi_1} + n_2(d\overline{\varphi_2} + 3d\overline{\varphi_3} + 3d\overline{\varphi_4}) = 0.$$

C'est l'équation à laquelle satisfait toute variation infinitésimale de composition.

Comme il y a équilibre entre la cryolithe et ses éléments, l'énergie libre totale correspondant à l'apparition d'une molécule de cryolithe est nulle, ce qui s'écrit :

$$\Delta\varphi = \overline{\varphi_1} - \overline{\varphi_2} - 3\overline{\varphi_3} - 3\overline{\varphi_4} = 0$$

d'où :

$$d\overline{\varphi_2} + 3d\overline{\varphi_3} + 3d\overline{\varphi_4} = d\overline{\varphi_1}$$

en portant dans (1) on trouve :

$$d\overline{\varphi_1} = 0.$$

Une faible addition d'ions F^- ou Na^+ ou de molécules AlF_3 ne change pas l'énergie libre partielle de la cryolithe. L'équilibre subsiste. Le point de fusion n'est pas abaissé.

En conséquence, les fluorures de Na et d'Al doivent donner un abaissement moléculaire (limite) nul.

Les autres fluorures (F_2Ca, FK) qui n'ont qu'un ion non commun avec ceux de la cryolithe doivent donner l'abaissement normal.

En général les ions Na^+ de tous les sels ne doivent pas compter. C'est ce que nous devrons étudier expérimentalement.

Auparavant toutefois, il est un point que nous devons préciser. Nous avons admis que AlF_3, au contraire des fluorures de Na, de K, de Ca, n'est pas un électrolyte. Il serait plus exact de dire : on n'a jamais pu mesurer sa conductibilité à l'état fondu ; AlF_3, en effet, est infusible sous la pression atmosphérique. Dans l'article précédemment cité (1), M. M. Fréjacques rappelle les mesures d'Arndt et Kalass (26) et celles de Batashev (27) qui ont mesuré les conductivités des solutions de NaF et AlF_3. Pour les premiers, la conductivité du mélange diminue linéairement pour devenir nulle avec 100 o/o d'AlF_3. Pour le troisième, la conductivité de AlF_3 pur serait au contraire assez importante. Ces mesures elles-mêmes ne permettent donc pas de conclure d'une façon définitive. Mais nous verrons comment la différence d'état moléculaire de AlF_3 et FNa se manifeste par la comparaison de leurs courbes.

CHAPITRE VII

CHOIX DE LA CRYOLITHE. PURIFICATION DU FLUORURE D'ALUMINIUM PAR SUBLIMATION

Un bon choix de la cryolithe est fondamental pour une réalisation correcte de la cryoscopie. Et cette cryolithe doit être soumise à une vérification très soignée.

La cryolithe, tout d'abord, ne doit pas contenir de corps étrangers à sa composition. La cryoscopie de la silice ou des composés du fer, par exemple, n'aurait pas de sens si le solvant était déjà souillé par ces produits.

Et il est non moins indispensable que la cryolithe corresponde au sommet du diagramme de Fedotieff et Iljinsky. Elle ne doit pas contenir un excès de l'un ou l'autre des deux fluorures : ce serait faire de la cryoscopie dans une solution, et nous avons vu que, parmi les solutions, une seule a été défnie comme solvant cryoscopique : la solution eutectique ; nous ne serions pas dans ce cas. D'autre part, dans un solvant tel qu'un électrolyte fondu, la cryoscopie tient compte de sa constitution physico-chimique, c'est-à-dire des ions ou molécules dissociées à l'état fondu. Il n'est possible d'interpréter les résultats de la cryoscopie des corps dont la molécule comprend des atomes communs avec ceux du solvant que si cette constitution physico-chimique est parfaitement connue, et ce sera par la cryoscopie des fluorures de Na et Al dans le cas particulier de la cryolithe. Cette cryoscopie de fluorures n'aura de sens que dans une cryolithe rigoureusement exempte de FNa ou de AlF_3 en excès.

La vérification de la cryolithe se fera automatiquement en vérifiant qu'une addition si petite soit-elle de l'un ou de l'autre des deux fluorures ne produit pas une élévation du point de fusion.

Un critère de pureté, ce serait évidemment la valeur du point de fusion. Malheureusement il n'a jamais été défini, semble-t-il, avec grande certitude, ni avec une précision suffisante. Les auteurs le situent seulement entre 1 000° et 1 015°. Fedotieff et Iljinsky trouvent 1 000°, Puschin et Baskow indiquent 1 020°, cette valeur est trop élevée. Ces auteurs donnent d'ailleurs d'une manière systématique des points de fusion trop élevés, même pour FNa.

MM. Pascal et Jouniaux (28) trouvent 977°.

Un premier échantillon de cryolithe artificielle nous a donné la valeur constante de 1 003°. Un second, celle de 980°. Mais pour ce dernier échantillon, les paliers étaient très inclinés et une addition de fluorure de sodium augmentait considérablement le point de fusion.

Dans les laboratoires industriels, la notion « d'acidité » ou « d'alcalinité » permet d'évaluer l'enrichissement de la cryolithe en l'un ou l'autre des deux fluorures. On définit l'indice cryolithaire comme étant le rapport du nombre des molécules de NaF au nombre des molécules de AlF_3. La cryolithe exacte correspond à l'indice 3. On peut ainsi « corriger » la cryolithe.

Mais pour nous, il était plus sûr d'utiliser une cryolithe naturelle qu'on trouve à l'état de pureté. Nous en avons eu la possibilité grâce à la Compagnie Alais-Froges-Camargue qui de plus nous a offert une quantité suffisante de l'échantillon pour nous permettre d'effectuer la totalité du travail sans avoir à refaire une seconde analyse sur un autre produit. La composition AlF_3, 3NaF nous était garantie, ainsi que le total très faible des impuretés. La teneur en Fe et Si est négligeable, même pour la cryoscopie des composés du fer et du silicium. A plus forte raison, il n'en est pas tenu compte dans le calcul que nous avons fait pour le point de fusion de la cryolithe pure. Ce point de fusion est 1 006° à moins de 1° près.

Du point de vue pratique l'utilisation d'une cryolithe naturelle est très avantageuse. La cryolithe naturelle est très dense, par rapport à certains produits artificiels. Et la fusion de la quantité nécessaire à la cryoscopie s'effectue dans un creuset en une seule fois. Une cause d'erreur est ainsi éliminée, et cela évite en même temps de nombreuses heures utilisées à un travail peu intéressant.

L'étude de la cryolithe, en tant que solvant cryoscopique, comprendra deux étapes :

1° par une première série de cryoscopies, nous mesurerons la constante cryoscopique, et nous vérifierons les lois relatives aux solvants « sels » (en particulier la loi de l'ion commun) ;

2° l'application du théorème de Stortenbeker par la cryoscopie des fluorures nous indiquera la constitution physico-chimique de la cryolithe fondue et procédera en même temps à son analyse, par la vérification du sommet de la courbe de Fedotieff et Iljinsky. Cette seconde étude ne peut être conduite qu'apres la précédente, car elle nécessite la connaissance préalable de la constante cryoscopique de la cryolithe, pour pouvoir interpréter les résultats relatifs aux fluorures.

La cryoscopie du fluorure d'aluminium demande une purification préalable par une méthode très particulière qui utilise sa sublimation, et que nous allons maintenant décrire.

Pur, le fluorure d'aluminium n'existe pas dans le commerce : il serait bien trop coûteux pour les usages courants. Outre les diverses impuretés qu'il peut contenir c'est l'eau surtout, eau de cristallisation ou d'adsorption, qu'il est difficile d'éliminer. La sublimation seule assure le résultat. La méthode est due à Fedotieff et Iljinsky (12) dans le travail remarquable que nous avons signalé. Nous l'avons reproduite, avec une seule différence : l'emploi de platine est inutile,

du bon graphite suffit. Même dans l'air, on peut presque annuler l'usure d'un creuset de graphite dans un four bien construit. L'intérieur de ce creuset ne brûle pas du tout, si on dispose un couvercle lui-même en graphite.

Le graphique ci-dessous (fig. 6) indique les tensions de vapeur du fluorure d'aluminium en fonction de la température, d'après W. Olbrich (29). Nous joignons pour comparaison la courbe relative à

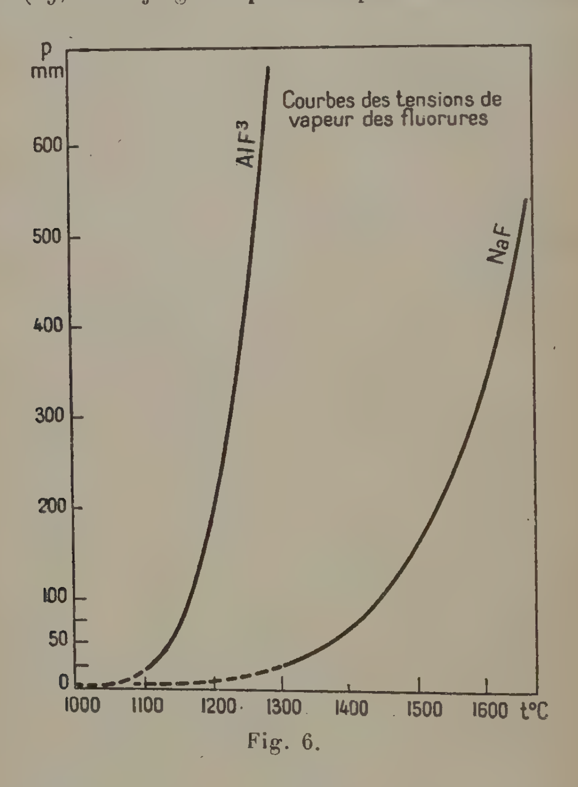


Fig. 6.

FNa, construite d'après les nombres de Wartenberg et Schulz (30). Il est impossible de fondre AlF_3 sous la pression atmosphérique. Il se sublime totalement.

Le principe de la méthode est donc de condenser la vapeur de fluorure sur une paroi moins chaude. Ce sera le couvercle du creuset. La disposition du creuset et de son couvercle et le réglage de la température sont difficiles. Dans un four comme le nôtre, la température est très uniforme sur une hauteur de 10 cm. Cette zone contient le creuset rempli de fluorure commercial. Elle est maintenue à 1 150°. La position du couvercle est minutieusement réglée dans la partie supérieure

du four où la température commence à décroître. Si le couvercle est trop chaud, la vapeur s'échappe sans cristalliser. S'il ne l'est pas assez, la vapeur ne s'y condense qu'en fine poussière avec un rendement très mauvais. La température du couvercle doit rester de l'ordre de 950° à 1 000°.

On obtient alors de beaux cristaux brillants de 1 mm^3. L'atmosphère réductrice, où on a opéré, a évité toute formation superficielle d'alumine. Les cristaux adhèrent à la face intérieure du couvercle en couches superposées. Il suffit de les détacher un à un avec une petite pince d'ivoire en négligeant la couche en contact avec le graphite, pour avoir un produit rigoureusement propre. En bonne marche, le rendement est de 5 à 10 g. à l'heure. Nous en avons ainsi recueilli 100 g.

Le fluorure de sodium, au contraire, est obtenu facilement à l'état pur. Nous avons utilisé le fluorure pur Rhône-Poulenc que nous avons fondu préalablement à l'abri de l'air, dans un creuset de graphite.

CHAPITRE VIII

CRYOSCOPIE DES CHLORURES. CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DE LA CRYOLITHE. VÉRIFICATION DES LOIS DE LA CRYOSCOPIE

Si la cryolithe est un sel de sodium, l'addition d'ions Na^+ ne doit pas abaisser son point de fusion. Il est impossible d'ajouter des ions Na^+ sans ajouter en même temps d'autres ions, des ions Cl^- ou F^- par exemple. Si les lois de la cryoscopie sont valables dans la cryolithe fondue, l'abaissement moléculaire limite du ClNa, notamment, donnera la constante cryoscopique de la cryolithe (FNa, lui, donnera un abaissement moléculaire limite nul). On vérifiera que les lois de la cryoscopie sont valables dans la cryolithe fondue en remplaçant le cathion Na^+ du sel choisi par un autre cathion (K^+, Ba^{++}).

Ce sont les chlorures de Na, de K, de Ba qui ont été justement choisis pour ce travail. Les iodures ou bromures seraient moins sûrs (risque de décomposition du moins partielle, points de fusion et d'ébullition trop bas).

Les trois chlorures doivent être débarrassés de leur eau de cristallisation. On peut tenir compte de cette eau dans les pesées, mais il faut éviter que son ébullition ne projette des cristaux hors de la cryolithe au moment de la formation du mélange. Les chlorures sont donc fondus préalablement, même KCl : l'éclatement des cristaux sous l'action de la chaleur suffit à projeter une partie du sel hors du creuset avant que la dissolution n'ait eu le temps de se faire et ce fait ne se produit pas avec les sels fondus.

Nous partons des chlorures purs RP. Comme à l'habitude, la fusion préalable est conduite dans un creuset de graphite muni d'un couvercle. Par cette manière d'opérer le graphite ne laisse pas de traces sur le produit, facilement démoulable. La fusion peut se faire dans un creuset de porcelaine, à la rigueur, pour ClNa et ClK. Mais pour $BaCl_2$, il est nécessaire d opérer à l'abri de l'air, pour éviter qu'une partie du chlorure ne s'oxyde.

Les chlorures sont très solubles dans la cryolithe. La dissolution est immédiate, et elle s'effectue sans qu'il soit possible de discerner une vapeur ou un dégagement gazeux.

Le tableau suivant donne les abaissements obtenus en fonction des molarités. Dans tous les tableaux que nous donnerons, nous emploierons les notations suivantes : la première colonne $\left(\frac{p175}{1\,000}\right)$ donne le poids de corps dissous que nous versons dans 175 g. de cryolithe (toutes les expériences de cryoscopie sont faites dans des conditions rigoureusement identiques).

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
ClNa (M = 58,5)	0,300	1,713	292,5	14	1,2	41
	0,500	2,855	487	21	1,8	37
	0,700	3,997	682,5	29	2,5	36
	1,000	5,710	975	39	3,4	35
	1,200	6,852	1 169,5	49	4,2	36
	1,500	8,565	1 462	59	5,1	34
ClK (M = 74,6)	0,200	1,142	152	13	1,1	72
	0,235	1,343	180	15	1,3	72
	0,300	1,713	228	19	1,6	70
	0,400	2,284	304	24	2,1	69
	0,465	2,657	360	29	2,5	69
	0,500	2,855	380	31	2,7	71
	0,600	3,426	456	35	3,0	65
	0,700	3,997	532	43	3,7	69
	0,815	6,655	630	48	4,1	65
	0,935	5,343	720	55	4,7	65
	1,050	6,000	810	59	5,1	63
	1,165	6,660	900	62	5,3	59
Cl_2BA (M = 208)	0,235	1,343	64	9	0,8	125
	0,300	1,713	82	14	1,0	122
	0,500	2,855	135	19	1,7	125
	0,600	3,426	162	24	2,1	129
	0,900	5,139	243	36	3,1	127
	0,935	5,343	256	37	3,2	125
	1,000	5,710	270	39	3,4	125
	1,165	6,660	320	48	4,1	128
	1,400	8,000	384	56	4,8	125

p est le poids de corps dissous rapporté à 1 000 g. de solvant.

$m = \frac{p}{M}$ est la molarité (M est la masse moléculaire du corps dissous).

Δe est l'abaissement de f. é. m. mesuré en μV.

Δt est l'abaissement de point de fusion correspondant mesuré en degrés centigrades :

$$(1 \ \mu V \sim 0°\text{-}086).$$

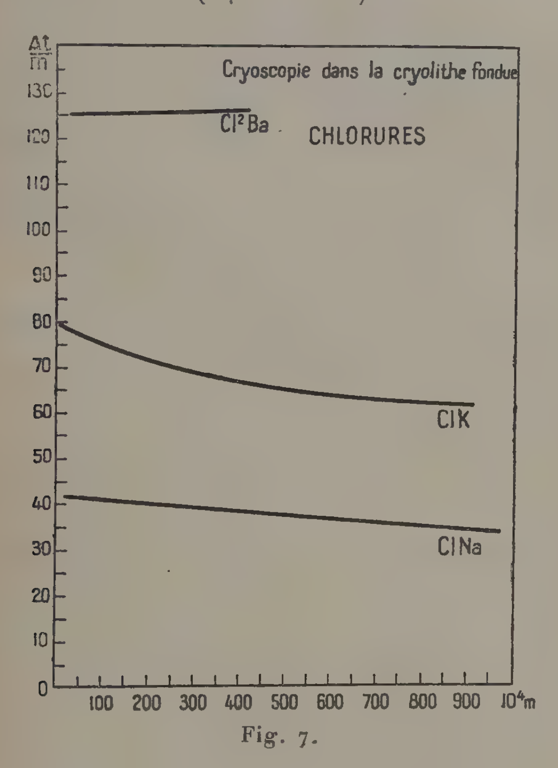


Fig. 7.

$\frac{\Delta t}{m}$ enfin est l'abaissement moléculaire.

La loi de Raoult est une loi limite. A partir des nombres précédents il faut extrapoler pour obtenir les abaissements moléculaires à l'origine, c'est-à-dire pour les molarités nulles. Il est nécessaire de tracer les courbes $\frac{\Delta t}{m}$ en fonction de m (Raoult les traçait en fonction de Δt, ce qui est sensiblement équivalent). La figure 7 reproduit les trois courbes obtenues.

Les courbes relatives à ClNa et Cl_2Ba sont très sensiblement des

droites horizontales qui donnent respectivement les valeurs 42 et 125 pour abaissements moléculaires limites. La courbe relative à ClK monte progressivement pour tendre vers 80. On a ainsi :

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0(ClNa)} = 42 = 1 \times 42$$

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0(ClK)} = 80 \# 2 \times 42$$

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{0(Cl_2Ba)} = 125 \# 3 \times 42.$$

Ces nombres 1, 2 et 3 correspondent aux nombres d'ions des chlorures ionisés, l'ion Na^+ du chlorure de sodium ne comptant pas. Et l'on vérifie que l'ionisation de la cryolithe fondue donne des ions Na^+. Cette ionisation est très importante sinon totale : l'abaissement moléculaire limite de Cl_2Ba est rigoureusement égal à 3 fois celui de ClNa ; l'addition des ions Na^+ n'a aucune influence sur le point de fusion de la cryolithe. La cryolithe est donc bien un sel de sodium. La constante cryoscopique est : K = 42.

Et l'on vérifie que les lois de la cryoscopie s'appliquent dans la cryolithe, qui est un électrolyte, aussi bien que dans tous les solvants précédemment définis.

Les courbes précédentes donnent lieu à d'importantes remarques.

La constante cryoscopique K est donnée par l'expression théorique :

$$K = \frac{RT^2Mo}{JL_f \, 1\,000}$$

en tenant compte de la définition de la molarité (p est relatif à 1 000 g. de solvant).

T est la température absolue de fusion. Pour la cryolithe elle est égale à 1 279° K.

Mo est la masse moléculaire du solvant égale à 210 pour la cryolithe.

L_f est la chaleur de fusion relative à une molécule-gramme.

On pourra donc calculer théoriquement la constante cryoscopique de la cryolithe si on connaît sa chaleur de fusion. On trouve cette chaleur dans la littérature. W. A. Roth et W. Bertram (31) mesurent 16,64 kilocalories par molécule-gramme, et le point de fusion est 1 006°. On trouve alors :

$$K = 40{,}8 \# 41.$$

L'accord est donc très satisfaisant.

Les courbes relatives à ClNa et Cl_2Ba sont des droites très sensiblement horizontales et l'extrapolation est très facile et certaine à moins d'une unité près. La courbe relative à ClK donne 80 d'une

manière non moins certaine, mais c'est progressivement qu'elle tend vers cette valeur. Or dans le cas particulier des chlorures, il y a une considération à ne pas négliger. Nous étudierons surtout des oxydes dont le point de fusion est très élevé, de l'ordre de 2 000°, et dont la tension de vapeur à la température de fusion de la cryolithe est pratiquement nulle. Pour les chlorures, c'est différent.

Considérons d'abord les points de fusion et d'ébullition de ces chlorures. Ces points de fusion sont plus difficiles à déterminer que celui de la cryolithe, à cause de la volatilisation assez rapide, en particulier pour ClK.

Ils ont cependant été déterminés avec une assez bonne précision. Nous indiquerons les auteurs chez qui nous avons pris ces chiffres. Les points d'ébullition ont été obtenus par extrapolation des courbes de tensions de vapeur en fonction de la température :

	t_F	t_E
ClNa	801° (32)	1 440° (33)
ClK	770° (33)	1 415° (33)
Cl_2Ba	960°	?

Les trois chlorures seraient donc déjà liquides à 1 000°, même sans l'intervention de la dissolution.

La figure 8 donne les courbes de tensions de vapeur des chlorures de Na et de K en fonction de la température. La courbe relative à ClNa a été tracée à partir des nombres donnés par M. Hackspill et Grandadam (34) qui les ont obtenus en mesurant la température d'ébullition sous une pression fixe d'azote. La courbe relative à ClK est déduite des nombres de Horiba et Baba (35). Nous n'avons rien trouvé au sujet de Cl_2Ba, si ce n'est des mesures de tension de décomposition du chlorure fondu. Mais le point de fusion étant assez proche de celui de la cryolithe, on peut admettre qu'à 1 006° la tension de vapeur est assez faible. La vitesse d'évaporation du chlorure de baryum fondu est d'ailleurs très petite.

On voit donc la grande différence qui existe à 1 000° entre la tension de vapeur de l'alumine, par exemple, et celles des chlorures. Et parmi ces dernières, la valeur très grande relative à ClK. La tension de vapeur de ClK est de 23 mm. alors que celle de ClNa n'est que de 6 mm. Raoult a fait remarquer qu'en ébulliométrie aucune correc-

tion n'est à faire dans l'application de sa loi si le point d'ébullition du corps dissous est supérieur de 120° à celui du solvant. Le cas présent montre que, similairement, la loi cryoscopique s'appliquera sans correction tant que le point de fusion du solvant ne sera pas supérieur d'une certaine valeur à celui du corps dissous, cette valeur pouvant s'évaluer, d'après les nombres précédents, à 200°.

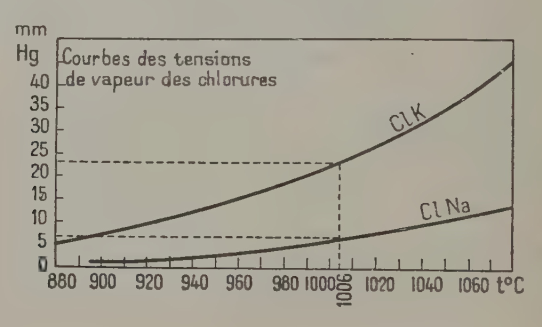


Fig. 8.

Remarquons que la tension de vapeur de la cryolithe elle-même est très faible. La littérature ne donne pas de chiffres. Cependant on peut s'en faire une idée en considérant (ce qui ne peut être qu'inexact mais donnera un ordre de grandeur) que le mélange AlF_3 — FNa est une solution idéale (2).

A 1 000° :

$$p_{AlF_3} \ll 5 \text{ mm.}$$
$$p_{FNa} \ll 5 \text{ mm.}$$

en extrapolant (difficilement toutefois) les courbes des tensions de vapeur précédemment tracées (fig. 7).

La tension de vapeur de la cryolithe est donc très inférieure à 5 mm.

Un calcul fondé sur la vitesse d'évaporation indiquerait même 1/10 de millimètre. Ce faible résultat n'a rien de surprenant si on compare la vitesse d'évaporation de la cryolithe à celle de ClK dont la tension de vapeur à 800° est de 4 mm. : en maintenant du ClK en fusion pendant seulement un quart d'heure, on ne retrouve presque plus rien dans le creuset.

La cryoscopie du chlorure d'aluminium serait très intéressante pour vérifier qu'il n'y a pas d'ions Al^{+++} dans la cryolithe fondue. Malheureusement elle est impossible, la température critique de ce corps étant 356°.

CHAPITRE IX

CRYOSCOPIE DES FLUORURES. LA CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA CRYOLITHE FONDUE

La cryoscopie des chlorures nous a permis de vérifier la possibilité d'application de la cryoscopie dans la cryolithe fondue. Elle a permis de définir la constante cryoscopique, égale à 42, à moins d'une unité près. Le calcul théorique a confirmé cette valeur. Nous avons vérifié que les lois de la cryoscopie sont valables dans la cryolithe fondue de la même façon que dans tous les solvants salins précédemment utilisés, à des températures voisines de la température ordinaire.

Nous avons de plus vérifié que la cryolithe est un sel de sodium. La cryoscopie du chlorure de sodium nous a montré qu'elle est à l'état fondu très fortement sinon totalement ionisée : l'abaissement moléculaire limite du chlorure de baryum est rigoureusement égal à trois fois celui du chlorure de sodium, l'ion Na^+ de ClNa ne compte pas. Ce fait n'est donc pas en désaccord avec l'hypothèse de la dissociation totale, qui voudrait que dans la cryolithe fondue (par exemple), il n'y ait pas de molécules AlF_6Na_3 mais seulement ses produits de dissociation. Le degré d'ionisation de la cryolithe fondue a déjà été recherché. Du point de vue de l'électrolyse, la connaissance de ce degré est très importante puisqu'il définit la teneur en ions Na^+ du bain d'électrolyse et elle peut être, dans une théorie de l'électrolyse, un des points fondamentaux. M. M. Fréjacques (1) signale un calcul thermodynamique de Pearson et Waddington (36) qui montre que la cryolithe fondue est assez fortement dissociée en ses constituants. L'examen des densités des mélanges de NaF et de AlF_3 d'après les travaux de Pearson et Waddington et de MM. Pascal et Jouniaux (28) amène à des conclusions analogues. La dissociation serait de l'ordre de 15 à 20 o/o. Ces considérations ont l'avantage de donner un chiffre. La question qui se pose est alors de savoir si une telle dissociation relativement faible, serait suffisante, pour annuler complètement l'influence des ions Na^+ du chlorure. Il n'est pas possible de répondre mais la forte ionisation de la cryolithe fondue est un fait acquis.

La cryoscopie des fluorures doit être en mesure d'achever de vérifier la constitution physico-chimique de la cryolithe fondue. Nous avons établi cette constitution physico-chimique sous forme d'hypothèse, et nous en avons déduit les conséquences que nous devons maintenant vérifier :

1) les fluorures de K et de Ca doivent donner l'abaissement normal ;
2) les fluorures de Na et Al doivent donner un abaissement nul.

L'anion $AlF_6^{\equiv}$ de la cryolithe sera alors dissocié. Nous avons montré l'importance que revêt cette constitution physico-chimique de la cryolithe, pour l'emploi de celle-ci comme solvant cryoscopique. Elle est aussi importante ici que pour l'établissement d'une théorie de l'électrolyse.

Une addition, si petite soit-elle, de fluorure de sodium ou de fluorure d'aluminium ne nous a pas permis de déceler le moindre élèvement du point de fusion de la cryolithe. Cet élèvement, s'il existe, est donc très inférieur à 1/10 de degré, et nous pouvons admettre que notre cryolithe est rigoureusement exacte. Son utilisation comme solvant cryoscopique n'est donc sujette à aucune remarque. L'analyse chimique, indiquée par la Compagnie Alais-Froges-Camargue révèle de plus une teneur en impuretés très faible. Et l'homogénéité du produit est prouvée par son point de fusion rigoureusement constant, à beaucoup mieux que 1/10 de degré près, ce qui justifie son emploi pour l'étalonnage du couple.

Si une addition, si petite soit-elle, de l'un ou de l'autre des fluorures abaisse le point de fusion de la cryolithe, le calcul des abaissements moléculaires n'est possible qu'à partir de molarités assez grandes, où les Δt sont suffisamment grands. Ces molarités sont beaucoup plus grandes que pour les chlorures et même que pour les fluorures de K et de Ca.

La cryoscopie du fluorure de calcium ne présente pas de difficulté. Le fluorure pur RP est simplement calciné longuement pour s'assurer qu'il ne contient aucune trace d'eau. L'utilisation du fluorure de potassium demande beaucoup plus de précautions car il est très hygroscopique. Même fondu, il reprend l'eau avec rapidité. Il colle après les ustensiles de pesée. Aussi est-il nécessaire de l'utiliser rapidement après sa fusion et de le maintenir pendant les expériences dans une étuve desséchante.

La dissolution des quatre fluorures s'effectue parfaitement. De même que pour les chlorures, il n'est pas possible de discerner une vapeur ou un dégagement gazeux. Seul, le fluorure de potassium produit une légère effervescence, malgré les précautions prises pour qu'il ne contienne pas d'eau.

Le tableau suivant indique les abaissements obtenus pour ces quatre fluorures.

La figure 9 représente le sommet du diagramme binaire $NaF - AlF_3$ tracé d'après ces nombres. Les abaissements de point de fusion produits par ces deux fluorures sont très petits si on les compare à ceux que donnent les fluorures de Ca et K (tracés en pointillé). Les molarités expérimentées sont délimitées sur la figure 5 par les deux pointillés P et P'. La tangente au sommet est bien horizontale, mais d'un côté seulement : celui de AlF_3. Du côté de FNa, la pente à

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	m	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
AlF_3 (M = 84)	2,35	13,3	0,156	3	0,25	1,9
	4,65	26,6	0,309	7,5	0,65	2,1
	7,00	40	0,457	15	1,3	2,8
	16,35	46,6	0,530	23	2,0	3,7
	18,65	53,2	0,600	31	2,7	4,5
	21,00	60,0	0,670	48	4,1	6,1
	23,35	66,5	0,710	55	4,7	6,3
FNa (M = 42)	0,500	2,857	0,068	3,5	0,30	4,5
	1,000	5,714	0,136	7,5	0,66	4,8
	1,165	4,666	0,158	11,5	1,00	6,3
	2,000	11,428	0,272	14	1,23	4,5
	3,000	17,142	0,408	20	1,76	4,3
	3,495	19,999	0,474	30	2,60	5,4
	5,000	28,570	0,680	30	2,64	3,9
	5,825	33,333	0,790	47,5	4,10	5,1
	7,0 0	39,998	0,952	41	3,6	3,8
	8,155	46,666	1,106	63	5,4	4,8
	9,000	51,426	1,224	56	4,9	4,0
	10,485	59,999	1,422	81	7,0	4,9
CaF_2 (M = 78)	0,300	1,713	0,0219	10,5	0,92	42
	0,500	2,855	0,0365	17,5	1,54	42
	0,700	3,997	0,054	23,5	2,06	40
	1,000	5,710	0,0730	31,5	2,77	38
KF (M = 58)	0,200	1,142	0,0196	9,5	0,83	42
	0,400	2,284	0,0392	19	1,67	42
	0,600	3,426	0,0588	29	2,55	43

l'origine est au contraire assez grande bien qu'elle soit beaucoup plus petite que celle des deux courbes relatives à FK et F_2Ca.

Les courbes d'abaissements moléculaires constituent la figure 10, construite avec deux échelles d'abscisses correspondant à la disproportion dans les molarités atteintes pour les deux couples de fluorures.

Les abaissements moléculaires limites des fluorures de K et de Ca sont égaux à la constante cryoscopique (abaissement normal). Ou bien ces fluorures ne sont pas ionisés, ou bien ils le sont et l'ion F— ne compte pas : c'est un des ions de la cryolithe fondue.

Le résultat obtenu pour AlF_3 est bien celui qu'on attendait : l'abaissement moléculaire limite est rigoureusement nul. La courbe est très régulière, et sa pente diminue progressivement.

La courbe relative à FNa, au contraire, est une droite horizontale, et son abaissement moléculaire limite n'est pas nul, il est égal à 4.

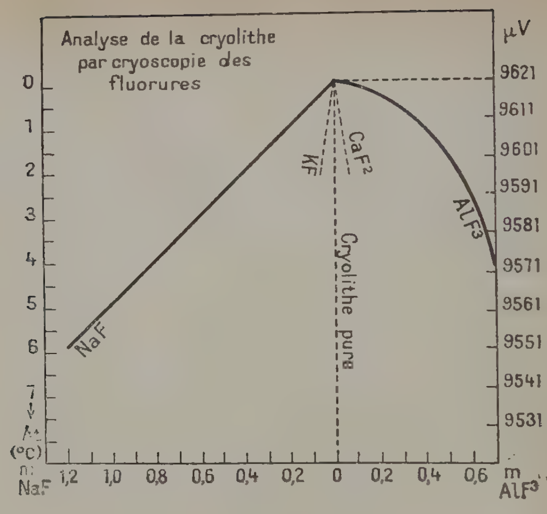

Analyse de la cryolithe par cryoscopie des fluorures
µV
9621
9611
9601
9591
9581
9571
9561
9551
9541
9531
0
1
2
3
4
5
6
7
Δt (°C)
n: NaF
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,2
0,4
0,6
m AlF3
NaF
KF
CaF2
AlF3
Cryolithe pure

Fig. 9.

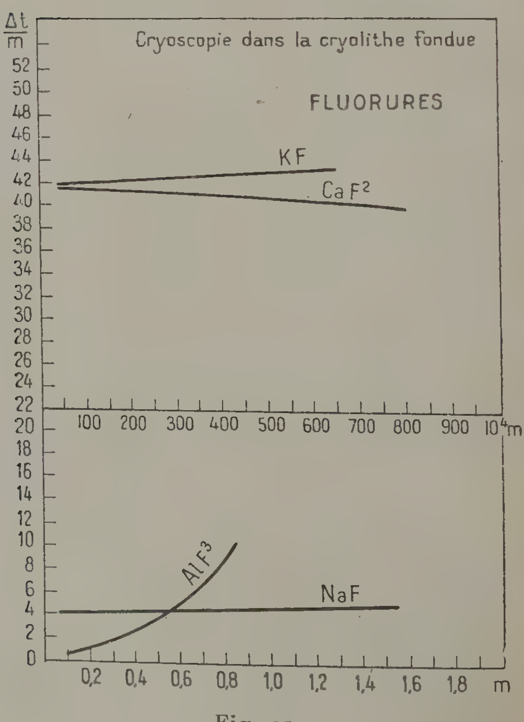

Δt/m
Cryoscopie dans la cryolithe fondue
FLUORURES
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
KF
Ca F2
100
200
300
400
500
600
700
800
900
10⁴m
AlF3
NaF
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
m

Fig. 10.

Cependant il ne dépasse pas le 1/10 de la constante cryoscopique et il ne met pas en doute le théorème de Stortenbeker, parfaitement vérifié d'ailleurs pour le fluorure d'aluminium. Cela prouve simplement la différence qui existe entre les deux fluorures, AlF_3 n'est pas ionisé, tandis que FNa l'est. L'effet cryoscopique est plus grand pour FNa ionisé ; et il faudrait peut-être atteindre pour ce corps des molarités beaucoup plus faibles pour que la droite s'incurve vers les abaissements nuls.

L'ion $AlF_6^{\equiv}$ est donc dissocié en AlF_3 et $3F^-$. S'il n'en était pas ainsi, AlF_3 et NaF donneraient l'abaissement normal ; et on doit considérer les fluorures de K et de Ca comme ionisés, ce sont d'ailleurs des électrolytes.

Donc, si on compare les courbes relatives à FNa et à AlF_3 on est conduit à admettre que AlF_3 n'est pas ionisé. Ce fait est important, comme le fait remarquer M. M. Fréjacques (1) car c'est cette ionisation de AlF_3 qui pourrait conditionner la teneur plus ou moins grande en ions Al^{+++} du bain d'électrolyse.

Le fluorure d'aluminium est donc différent des autres fluorures. Et nous verrons, au sujet des oxydes, la différence apparaître manifestement entre les divers groupes de métaux, et même la gradation qui existe de l'anhydride borique au sesquioxyde de fer, dans le groupe des oxydes M_2O_3 que nous avons formé.

TROISIÈME PARTIE

LES OXYDES

CHAPITRE X

CRYOSCOPIE DE L'ALUMINE

La cryolithe représente un bon milieu de dissolution pour l'alumine dont la solubilité est parfaitement connue. Elle fut notamment étudiée par Richard Lorenz, A. Jabs et W. Eitel (37), par Fedotieff et Iljinsky (12), par MM. Pascal et Jouniaux (28), par Drossbach (38), par Machovetz (39).

Les chiffres donnés par tous ces auteurs sont sensiblement les mêmes. La figure 11 reproduite d'après les nombres de Fedotieff et Iljinsky montre que la composition eutectique correspond à 15 o/o

d'alumine en poids, soit 27 o/o en molécules. Le point de fusion est alors de 935° et il remonte très vite au delà de cette concentration.

Lorsqu'on verse un peu d'alumine dans la cryolithe fondue, liquide très clair, elle disparaît très rapidement sans aucune effervescence, sans aucun dégagement gazeux, sans aucune émission de vapeur.

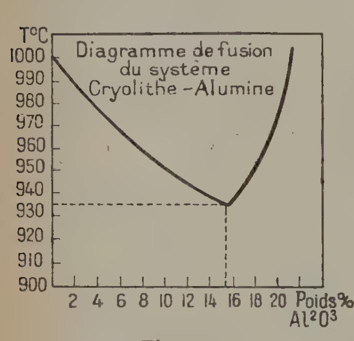


Fig. 11.

La cryoscopie de l'alumine présente un grand contraste avec celle des chlorures. Pour ceux-ci les courbes d'abaissements moléculaires sont peu inclinées, et ces abaissements sont déjà très voisins de leur valeur-limite à des concentrations assez grandes, même pour KCl. Pour l'alumine au contraire, à des concentrations identiques, les abaissements moléculaires sont très inférieurs à leur valeur-limite. Ces abaissements sont plus grands que ceux qui correspondraient à une dissolution sans ionisation. L'alumine est ionisée en solution. Mais l'abaissement moléculaire augmente dans de grandes proportions avec la dilution ; lentement, d'abord, puis très vite en solution très étendue.

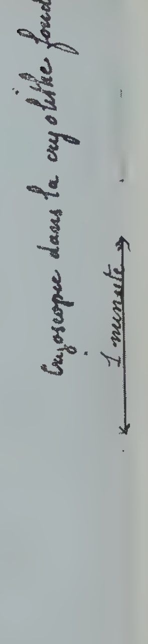
L'alumine que nous avons employée nous a été offerte par la Compagnie Alais-Froges-Camargue. C'est un échantillon d'une haute pureté, très soigneusement analysé. Voici les caractéristiques de ce produit, dont le total des impuretés n'atteint pas 0,04 o/o.

Perte au feu . . .	0,06	o/o sur produit sec à 300°
Si	0,014	»
Fe	0,014	»
Ti	0,0022	»
V moins de . . .	0,001	»

Il est très fortement calciné, absolument inattaqué par les acides ou les alcalis, son affinité pour l'humidité est rigoureusement nulle.

La mesure des abaissements de point de fusion ne présente aucune difficulté tant que les molarités sont supérieures à la valeur $2 . 10^{-2}$. Ces abaissements sont supérieurs à 1°, et la précision est très suffisante. La courbe des abaissements moléculaires monte lentement, pour atteindre des valeurs de l'ordre de 69 ou 70. La méthode employée jusque-là est la méthode d'opposition habituelle précédemment décrite.

Pour les chlorures, ces molarités sont assez faibles pour permettre d'extrapoler sans erreur. On le vérifie bien d'une manière théorique, puisqu'on sait calculer la constante cryoscopique de la cryolithe, et



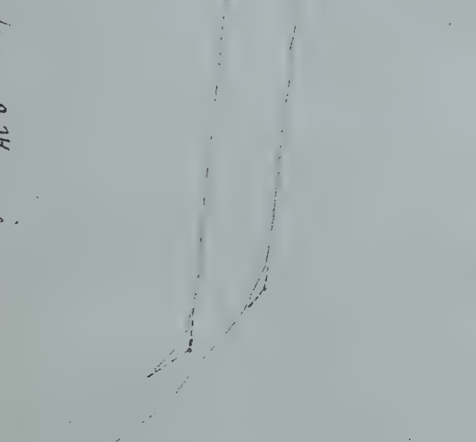


Fig. 12.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

que les ions donnés par les chlorures dissous sont parfaitement définis *a priori*.

Pour l'alumine à partir de ces molarités, il est aussi facile d'extrapoler. Le $\frac{\Delta i}{m}$ limite correspond à une ionisation donnant deux ions. Mais les molarités atteintes ne sont pas suffisamment faibles, au contraire des chlorures. Pour la molarité de 571.10^{-5} par exemple, l'ensemble d'un grand nombre de mesures fait pressentir que l'abaissement moléculaire est supérieur à 100 : les nombres obtenus sont compris entre 90 et 120. Tous ces nombres sont supérieurs à 80, et l'ionisation donne plus de deux ions. Mais dès que l'on cherche à atteindre ces molarités, on se heurte à une grande difficulté expérimentale. Les abaissements de point de fusion sont alors inférieurs à 1°. L'erreur absolue étant de 1/10 de degré, l'erreur relative atteint des valeurs de 10 o/o au moins. Il est alors facile de se rendre compte que pour une même molarité, on peut avoir des différences de plus de 10 unités sur le $\frac{\Delta t}{m}$ d'une mesure à une autre.

Pour pouvoir tracer une courbe continue et extrapoler, il est donc nécessaire d'augmenter la précision de la méthode. La courbe relative à l'alumine est la plus oblique que nous ayons rencontrée. Elle est absolument comparable à celle de Chalin relative à l'iodure de cadmium (fig. 5).

Nous avons essayé d'augmenter la précision par des corrections graphiques. Toutes ces corrections donnent le même résultat. La courbe monte très rapidement, mais il est impossible d'extrapoler avec précision. C'est sur la méthode expérimentale elle-même qu'il faut agir.

Il est d'abord indispensable d'avoir des courbes de solidification continues et non plus une interpolation sur des points marqués toutes les 15 secondes. Il est d'autre part nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas eu la moindre discontinuité dans les courbes, due à une mauvaise agitation. Ce ne peut être que la seule façon de s'affranchir d'erreurs graphiques. D'où la nécessité tout d'abord de l'enregistrement photographique qui permettra en même temps de mieux se rendre compte de la qualité de l'agitation, de l'améliorer si besoin est, et de ne pas avoir à l'interrompre toutes les 15 secondes. L'enregistrement vérifie bien que toutes les courbes sont belles en pratiquant l'agitation telle que nous l'avons définie : le point d'intersection est placé à moins de 1/4 de millimètre près ce qui correspond, étant donné l'échelle, à 0°02.

Nous avons utilisé un galvanomètre AOIP un peu plus sensible et dont le retour à zéro est excellent. Un montage optique spécialement

étudié donne un spot très fin sur une échelle mobile. L'intensité lumineuse de ce spot est réglable à volonté.

Le cylindre enregistreur est un « Drum Camera » mû électriquement d'une manière très uniforme par l'intermédiaire d'un système d'engrenages et de contrepoids. Le train d'engrenage est tel que le cylindre fait un tour en 15 minutes. La longueur du papier est de 45 cm. 3 cm. représentent une minute. Une perturbation d'une seconde (1/2 mm.) est décelée. Ainsi nous avons pu enregistrer la période propre du galvanomètre (une seconde), elle est très nette.

Mais la méthode est obligatoirement une méthode d'élongation. Le rôle du spot n'est plus de revenir à zéro mais de décrire toute la courbe de refroidissement. Il faut alors prendre de grandes précautions. C'est là que les variations de résistance du couple interviennent essentiellement.

La position du creuset dans le four et celle des divers accessoires sont soigneusement contrôlées dans toutes les mesures, de façon que le gradient de température le long des fils du couple soit rigoureusement le même pour tous les paliers. Nous avons utilisé un couple neuf, et il fallait nous assurer que sa résistance ne variait pas d'une mesure à une autre. Aussi le potentiomètre est-il fixé une fois pour toutes sur la valeur 9 575 μV et non pas sur celle de 9 621 μV qui correspond au point de solidification de la cryolithe pure. Ce point correspond alors à une élongation de 61 mm. La constance de cette élongation est la meilleure vérification que nous pouvions envisager. Nous avons pu faire une quarantaine de mesures avec le même couple, sans que cette élongation ait commencé à varier.

La mesure de la sensibilité est faite de la façon suivante : en fin de palier, on effectue un décrochage en faisant brusquement varier la f. é. m. du potentiomètre de 25 μV. Le palier se continue parallèlement à lui-même, puis on le ramène à sa position initiale. Le même décrochage étant effectué pour toutes les courbes que nous avons enregistrées, nous avons vérifié que la sensibilité est rigoureusement constante, dans le temps et sur toute la partie de l'échelle qui nous intéresse (10 cm. à 1,60 m. du galvanomètre).

Nous donnons ci-dessous un exemple du résultat obtenu (fig. 12). Nous vérifions ainsi qu'il n'y a pas d'erreur graphique ou due à une mauvaise agitation et nous avons augmenté la sensibilité.

Pour chaque molarité, les divers abaissements mesurés coïncident à beaucoup mieux que 1/10 de degré près. Nous ne prétendons pas avoir obtenu la précision du 1/100 de degré, mais on considérera que les premiers points du tableau suivant sont déduits d'une vingtaine de mesures.

Voici le tableau des résultats relatifs à l'alumine :

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
	0,100	0,571	56,4	7,35	0,65	114
	0,150	0,841	84,6	10,3	0,88	104
	0,200	1,142	112,8	12,2	1,05	93
	0,250	1,427	141	13,5	1,16	82
	0,300	1,713	169,2	14,75	1,27	75
	0,400	2,284	225,6	18,4	1,58	70
Al_2O_3	0,500	2,855	282	20,5	1,89	64
(M = 102)	0,600	3,426	338,4	24,35	2,15	63
	0,700	3,997	394,8	27,1	2,45	62,5
	0,800	4,568	451,2	31,75	2,80	62
	0,900	5,139	507,6	35,9	3,15	62
	1,000	5,710	564	40	3,50	62
	1,500	8,550	846	60	5,25	61
	2,000	11,420	1 128	76,5	6,75	60

Ce tableau montre que l'abaissement moléculaire aux très faibles concentrations est presque le double de ce qu'il est à des concentrations 20 fois plus grandes. La courbe des $\frac{\Delta t}{m}$ (fig. 14) s'élève d'abord lentement. Elle décrit un coude très arrondi. Elle ressemble à une hyperbole équilatère.

La courbe présente donc un changement de direction aux molarités de l'ordre de $2,5 . 10^{-2}$. Il était alors intéressant de considérer la courbe prolongée jusqu'à la composition eutectique. Du point de vue de la cryoscopie, cela n'a pas de sens puisque la loi de Raoult est une loi-limite. Mais cela permet une bonne vérification du résultat en

	$\frac{p175}{1\,000}$	Poids o/o		p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
		Cryolithe	Alumine					
	4			22,8	2 256	141	12,4	54
*		97,5	2,5	25,6	2 500		15	60
	6			34,2	3 384	197	17,3	51
	8			45,6	4 512	251	22,1	49
*		94,9	5,1	53,7	5 260		25	47
	10			57	5 600	312	27,5	49
	12,5			71,25	7 050	347	30,5	43
	15			85,5	8 380	415	36,5	43,5
	17,5			100	9 800	465	41	42
	20			114	11 170	490	43,12	38
*		82,2	10,8	121	11 860		50	42
*		86,1	13,9	161	15 800		60	38
*		84,5	15,5	183	17 900		65	36

suivant la continuité de la courbe et celle de sa courbure. Aussi avons-nous exploré la courbe de solubilité de l'alumine, par analyse thermique, sur tout le domaine des concentrations. Le tableau suivant groupe les chiffres obtenus. Nous marquons d'un astérisque ceux que nous avons calculés à partir des nombres donnés par Fedotieff et Iljinsky.

La figure 13 représente la courbe des $\frac{\Delta t}{m}$ en fonction de m déduite de ce tableau depuis les très petites molarités jusqu'à la composition eutectique.

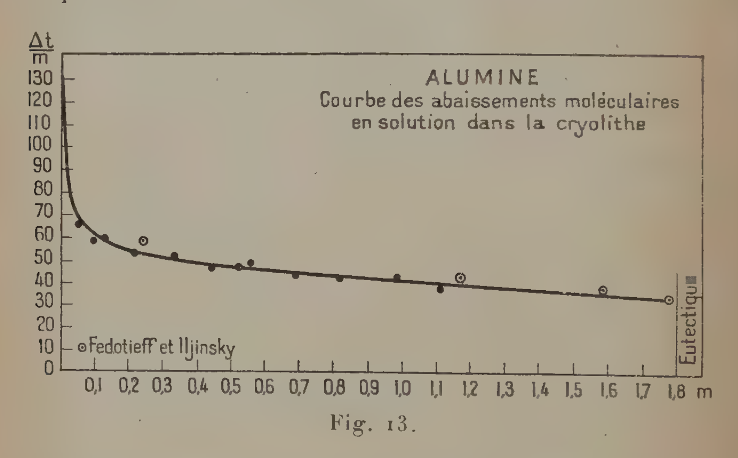


Fig. 13.

Le $\frac{\Delta t}{m}$ qui correspond à cette composition est égal à 35. La courbe s'élève pour ainsi dire linéairement jusqu'aux molarités 2.10^{-2} d'où l'extrapolation directe donnerait un $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0$ voisin de 80 ; correspondant ainsi à une ionisation donnant deux ions.

Sur l'autre branche de la courbe (fig. 14) l'extrapolation donne un $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0$ égal à 125. Il correspond à une ionisation donnant trois ions ; pour les dilutions infinies.

Comme la molécule Al_2O_3 comprend 5 atomes, il est toujours possible d'imaginer que l'ionisation n'est pas encore totale puisque la courbe est presque verticale. La courbe ne serait pas au terme de son ascension. La précision ne permet plus d'aller plus loin. Cependant la direction de la branche est très nette ; et la cryoscopie comparée des autres oxydes M_2O_3 et des aluminates nous prouvera qu'il n'en est rien : nous avons atteint des molarités suffisamment faibles. Le $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0$ de l'alumine correspond à trois ions. La cryoscopie comparée nous indiquera en même temps quels sont ces trois ions.

L'alumine est donc ionisée en solution dans la cryolithe fondue. Elle ne reste pas à l'état de molécules Al_2O_3. Mais on peut aussi supposer que cette ionisation n'est pas une ionisation directe, mais celle de molécules que donnerait l'alumine par réaction chimique

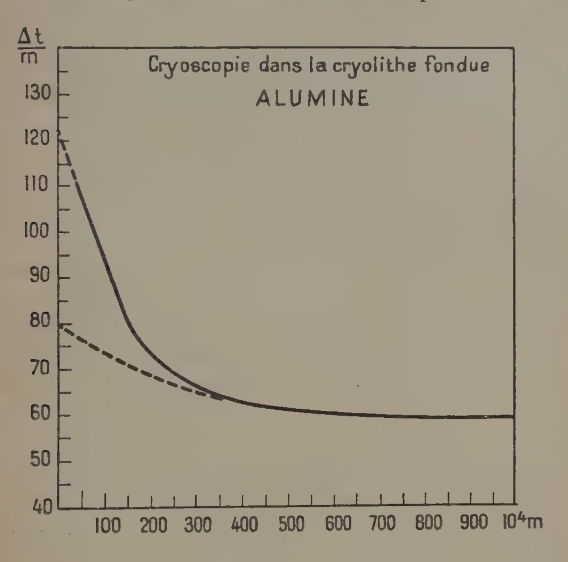


Fig. 14.

avec la cryolithe. C'est ce qu'ont toujours supposé jusqu'ici la plupart des auteurs dans les théories qu'ils ont établies sur l'électrolyse de l'alumine.

Nous allons voir qu'aucune de ces théories ne s'accorde avec le résultat cryoscopique qui est en mesure de permettre de les discuter toutes. Aussi croyons-nous devoir les exposer tout d'abord.

CHAPITRE XI

DISCUSSION DES HYPOTHÈSES.
ÉTAT MOLECULAIRE DE L'ALUMINE DISSOUTE

De nombreux auteurs se sont déjà préoccupés de définir le mécanisme de l'électrolyse de l'aluminium. Il faut en premier lieu établir la constitution physico-chimique des bains, en particulier l'état moléculaire de l'alumine dissoute. Il s'agit tout d'abord de savoir quels sont les ions qui conduisent le courant. Mais aucun de ces auteurs n'était jusqu'à présent en possession d'un moyen direct pour

accéder à cette étude. La constitution physico-chimique des bains a toujours constitué l'hypothèse sur laquelle était bâtie la théorie. Les différents auteurs reposent leurs hypothèses sur des observations assez uniformes certes mais souvent sujettes à des interprétations différentes, et les théories divergent.

L'une de ces observations, et la plus importante, c'est la modification de la composition du bain au voisinage des électrodes. Pour certains auteurs, la modification intéresse les deux électrodes : il y a enrichissement en FNa à la cathode, en AlF_3 à l'anode. Pour d'autres auteurs il n'y a qu'enrichissement en fluorure de sodium à la cathode. M. M. Fréjacques (1) précise qu'il serait plus correct de parler de modification de la teneur en sodium à la cathode, en aluminium à l'anode; la teneur en fluor varie peu.

Une seconde observation, c'est qu'il n'y a pas de composés fluorés dans les gaz dégagés en dehors de la brûlure (du moins en quantité notable). La brûlure se produit lorsque la teneur du bain en alumine n'est plus suffisante. Elle se traduit par une très forte augmentation du potentiel aux bornes de l'électrolyseur. La marche de l'électrolyse redevient normale par addition d'alumine.

Ces deux observations sont les deux principales, mais il y en a d'autres. Ce sont elles principalement qui ont servi de base aux dernières théories de l'électrolyse. Chaque auteur établit sa théorie de façon à expliquer le phénomène d'enrichissement selon la conception qui lui est propre.

Toute hypothèse sur l'état moléculaire de l'alumine en solution dans la cryolithe peut être représentée par une équation, sous la forme d'un équilibre ou non. La cryoscopie de l'alumine nous permet de vérifier la possibilité de chacune de ces équations. Nous allons nous efforcer de les rassembler toutes.

L'hypothèse la plus simple est évidemment celle où la molécule Al_2O_3 reste sous cette forme en solution. Le courant serait ainsi conduit vers la cathode par les ions Na^+ de la cryolithe. La décharge de ces ions une fois effectuée, la réaction secondaire génératrice d'aluminium serait celle-ci :

$$6Na + Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3Na_2O.$$

C'est la conception de P. Drossbach (38).

Le résultat cryoscopique la rejette immédiatement.

Fedotieff (40) admet l'existence de la réaction équilibrée :

$$(1) \qquad 4Al_2O_3 + 2AlF_6Na_3 \rightleftarrows 4AlF_3 + 3Al_2O_4Na_2.$$

C'est aussi la conception de M. M. Fréjacques (1 et 41) : l'aluminate est ionisé, l'anion étant soit $Al_2O_4^{=}$, soit AlO_2^{-}. D'après M. M. Fréjacques, l'alumine réagit sur le fluorure de sodium :

$$Al_2O_3 + 6FNa \rightarrow 2AlF_3 + 3Na_2O.$$

Na_2O en présence d'alumine ne peut pas rester à l'état libre dans le bain. Il donne l'aluminate correspondant. On a au total, ou bien :

(2) $$4Al_2O_3 + 2AlF_6Na_3 \rightleftarrows 4AlF_3 + 3Al_2O_4^{=} + 6Na^+$$

ou bien :

(3) $$4Al_2O_3 + 2AlF_6Na_3 \rightleftarrows 4AlF_3 + 6AlO_2^- + 6Na^+.$$

M. L. Andrieux (42) admet aussi la formation d'un aluminate, mais il n'y aurait pas d'ions $Al_2O_4^{=}$ ou AlO_2^-. Il y aurait des ions $O^{=}$. M. L. Andrieux considère d'une manière générale un sel oxygéné fondu comme résultant de la dissolution d'un oxyde métallique dans un anhydride. Ce dernier n'est généralement pas ou peu dissocié, il sert de diélectrique ionisant. Pour l'alumine, on aurait :

$$4Al_2O_3 + 6NaF \rightleftarrows 3(Al_2O_3, Na_2O) + 2AlF_3$$

avec la dissociation suivante :

$$(Al_2O_3, Na_2O) \rightarrow Al_2O_3 + 2Na^+ + O^{=}.$$

En résumé :

$$Al_2O_3 + 6NaF \rightleftarrows 6Na^+ + 3O^{=} + 2AlF_3$$

ou encore :

(4) $$Al_2O_3 + 2AlF_6Na_3 \rightleftarrows 6Na^+ + 3O^{=} + 4AlF_3.$$

La théorie de M. Gadeau (43) conduit au même résultat. On peut encore signaler la conception de Treadwell (44) qui croit à la formation d'un oxyfluorure :

(5) $$2AlF_6Na_3 + 2Al_2O_3 \rightleftarrows 6Na^+ + 3\left\{ \begin{matrix} F \\ F \end{matrix} > Al < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Al < \begin{matrix} F \\ F \end{matrix} \right\}^{=}$$

Telles sont les cinq équations que nous devons discuter. Les deux premières doivent conduire au même résultat, puisque la formation de l'ion Na^+ est sans influence sur le point de fusion de la cryolithe, et qu'il en est de même pour la formation de la molécule AlF_3. Le plus grand abaissement moléculaire correspond au plus grand nombre d'ions formés, soit au déplacement total de l'équilibre vers la droite. Et puisqu'il y a 4 molécules d'alumine dans le membre de gauche, l'abaissement moléculaire limite doit être au plus égal à la constante cryoscopique multipliée par 3/4, soit 30. Il est incompatible avec le résultat cryoscopique.

De même l'abaissement moléculaire correspondant aux équations (3) et (5) serait égal à 3/2 fois la constante soit 60. Ces équations ne peuvent donc pas non plus être envisagées.

L'équation (4) elle, n'est pas en désaccord avec la valeur expéri-

mentale de l'abaissement moléculaire limite. Mais, on devrait avoir pour Fe_2O_3 par exemple :

$$Fe_2O_3 + 2AlF_6Na_3 \leftrightarrows 6Na^+ + 3O^= + 2FeF_3 + 2AlF_3.$$

Si AlF_3 à la limite ne donne pas d'abaissement, FeF_3, lui, doit donner l'abaissement normal, et l'abaissement moléculaire limite de Fe_2O_3 devrait correspondre à cinq particules (ions ou molécules). Nous verrons que la cryoscopie de Fe_2O_3 donne le même résultat que celle de l'alumine. Les ions $O^=$ proviennent donc, s'ils existent, d'une autre ionisation.

On peut montrer d'une façon générale que le résultat expérimental de la cryoscopie de l'alumine ne peut s'accorder avec aucune hypothèse de combinaison de l'alumine et de la cryolithe. Puisqu'il s'agirait d'une combinaison à l'état fondu ; outre les hypothèses de combinaison entre molécules, discutées précédemment, il y a aussi celles que l'on doit formuler avec les ions. La formation des ions de combinaison ne peut être envisagée que par transfert d'électrons ; ces électrons étant fournis par les ions de la cryolithe, soit F^-, soit à la rigueur $AlF_6^{\equiv}$.

Avec F^- on aurait :

$$6F^- + Al_2O_3 \rightarrow 2AlF_3 + 3O^=$$

résultat déjà discuté (équation 4).

Les autres ions oxygénés susceptibles d'être formés sont $AlO_3^{\equiv}$, $Al_2O_4^=$, AlO_2^-. Les transferts d'électrons se formuleraient :

$$3F^- + Al_2O_3 \rightarrow AlO_3^{\equiv} + AlF_3$$
$$6F^- + 4Al_2O_3 \rightarrow 3Al_2O_4^= + 2AlF_3$$
$$3F^- + 2Al_2O_3 \rightarrow 3AlO_2^- + AlF_3.$$

Avec les ions $AlF_6^{\equiv}$ on aurait par exemple :

$$6AlF_6^{\equiv} + Al_2O_3 \rightarrow 3O^= + 4Al_2F_9^{\equiv}.$$

Aucune de ces hypothèses ne s'accorde avec la cryoscopie de l'alumine. Et nous avons vérifié par la cryoscopie des fluorures que les ions $Al_2F_9^{\equiv}$ n'existent pas à l'état fondu, ils sont dissociés.

On ne peut évidemment pas envisager l'action des ions Na^+ sur l'alumine : un ion est inerte chimiquement.

L'ionisation de l'alumine en solution dans la cryolithe fondue est donc bien une ionisation directe, sans intervention du solvant.

Tous les auteurs jusqu'à présent ont été unanimes à rejeter cette ionisation directe de l'alumine. Presque tous ont admis que la présence d'ions Al^{+++} dans le bain est impossible, du moins en quantité notable. Aucune théorie reposant sur cette hypothèse n'a encore

été proposée, si ce n'est celle de Pearson et Waddington (1). Tous les auteurs admettent que ce sont les ions sodium de la cryolithe qui assument essentiellement le transport du courant vers la cathode, et que l'aluminium se forme par action du sodium sur l'alumine ou sur le fluorure d'aluminium. La preuve qu'en donne Grünert (44) par exemple est précisément l'enrichissement de la teneur en sodium au voisinage de la cathode. Na émigre de l'espace anodique à l'espace cathodique. Baymakov, Batashev et Evlannikov aussi (45), après leurs essais avec des anodes et des cathodes placées dans des vases diaphragmés en corindon concrété, décrivent une électro-osmose intense, le gain du niveau du catholyte est égal à la baisse de niveau de l'anolyte, le niveau moyen de l'électrolyte reste inchangé. Le processus électro-osmotique se fait au compte du fluorure de sodium. D'après ces auteurs, l'électro-osmose de ce fluorure en fait passer plus du côté cathodique qu'il ne s'en formerait par la réaction secondaire :

$$3Na + AlF_3 \rightarrow Al + 3NaF.$$

L'enrichissement en Na à la cathode n'est pas en contradiction, nous le verrons, avec l'ionisation de l'alumine.

Tous les auteurs sont unanimes à rejeter l'hypothèse d'une ionisation directe de l'alumine, parce que l'adjonction d'alumine à la cryolithe diminue sa conductibilité et ils sont d'accord pour admettre qu'elle devient nulle pour une teneur de 100 o/o d'alumine. La dissociation de Al_2O_3 en $2Al^{+++}$ et $3O^{=}$ ou en Al^{+++} et $AlO_3^{\equiv}$ doit donc être extrêmement faible sinon nulle. Or, nous savons, par la courbe de solubilité (fig. 11) que l'eutectique cryolithe-alumine correspond à une teneur en Al_2O_3 de 15 o/o en poids environ. Le point de fusion de l'alumine est 2 050° et pour une teneur en alumine de 20 o/o en poids, le point de fusion du mélange est déjà remonté à la même valeur (1 000°) que celui de la cryolithe pure. Toutes ces extrapolations n'ont donc pu être faites qu'à partir de concentrations encore trop faibles, et elles ne peuvent en rien laisser préjuger de la conductibilité de l'alumine dissoute.

CHAPITRE XII

LES OXYDES M_2O_3

Le résultat de la cryoscopie de l'alumine est donc déjà en mesure à lui seul de prouver son ionisation directe en solution dans la cryolithe fondue. L'abaissement moléculaire limite indique qu'une molécule d'alumine donne naissance à trois particules. La simplicité de

ce résultat ne peut correspondre qu'à un mécanisme d'ionisation simple. Ainsi nous avons vu que toutes les théories d'ionisation par intervention de la cryolithe devraient conduire à des abaissements moléculaires limites ne correspondant plus à un nombre entier. Une seule parmi toutes ces théories conduirait au même résultat : c'est la formation des ions $O^{=}$ (sans ions Al^{+++}) qui revient tout compte fait à un transfert d'électrons :

$$6F^{-} + Al_2O_3 \rightarrow 2AlF_3 + 3O^{=}.$$

Un mécanisme simple se traduit donc d'une manière générale par un nombre entier.

La cryolithe par conséquent ne doit être qu'un milieu de dissolution où les corps électrolytes s'ionisent, aussi bien l'alumine que les chlorures. Mais si l'ionisation de l'alumine se fait sans intervention de la cryolithe, il doit en être de même pour Fe_2O_3 ou Ga_2O_3. Or il se trouve que la cryolithe est un milieu de dissolution presque général. Les chlorures, les fluorures, la silice, les oxydes y sont dissous. Aussi la cryoscopie des oxydes est-elle susceptible de constituer une expérience comparative de grande valeur pour la cryoscopie de l'alumine. Ainsi, l'aluminium précède immédiatement le gallium dans le même groupe de la classification périodique. L'alumine et la galline sont deux corps absolument comparables. La cryoscopie de la galline doit être en mesure de donner des renseignements précieux au sujet de la dissociation ionique de l'alumine.

Si la cryolithe intervient dans l'ionisation de l'alumine, deux hypothèses sont possibles. Ou bien, l'ionisation lui est propre et la galline doit rester à l'état moléculaire. Ou bien la cryolithe intervient dans l'ionisation de tous les oxydes M_2O_3 en général, suivant le même processus, et le résultat doit être encore différent. En effet, toutes les hypothèses d'ionisation de l'alumine par la cryolithe conduisent à la formation du composé AlF_3 De même avec la galline il doit y avoir formation de GaF_3. AlF_3 n'intervient pas dans l'abaissement cryoscodique. Mais GaF_3, dissocié ou non, doit donner l'abaissement normal.

Si enfin l'alumine est directement ionisée comme les chlorures, il est impossible de concevoir que la galline ne le soit pas, et que les deux résultats ne soient pas identiques.

Dans tous les cas, la cryoscopie des oxydes M_2O_3 doit être en mesure de répondre au problème posé.

L'aluminium fait partie du 3e groupe de la classification périodique. Dans ce groupe, il y a notamment le bore, le gallium, le thallium. Mais d'autres métaux donnent aussi des oxydes M_2O_3, ainsi le fer et le cobalt donnent des sesquioxydes.

La cryoscopie de ces oxydes est plus facile que celle de l'alumine. A ın olarités égales, les Δt sont plus grands, et les pentes des courbes des abaissements moléculaires sont beaucoup moins fortes.

La méthode utilisée est la méthode de zéro. C'est celle qui doit être employée d'une manière systématique chaque fois que les abaissements sont assez grands. Elle est exacte théoriquement, les variations de résistance du couple n'interviennent pas, les petites molarités ont été cependant vérifiées pour Fe_2O_3 par la méthode d'enregistrement photographique.

Il y a une exception. La cryoscopie de l'anhydride borique est encore plus difficile que celle de l'alumine. Le coude est encore plus prononcé. Même la méthode photographique n'est plus suffisante.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la cryoscopie devient d'autant plus facile qu'on se rapproche du fer, en passant par l'Al, le Ga, le Co. Ce fait correspond à une gradation dans l'allure des courbes d'abaissements moléculaires. Pour une même molarité, le $\frac{\Delta t}{m}$ est d'autant plus près de sa valeur-limite qu'on se rapproche du fer.

Le sesquioxyde de fer (hématite rouge) est utilisé le produit très pur R. P. pour analyses. Le total de ses impuretés est absolument négligeable. Sa dissolution est tout à fait comparable à celle de l'alumine : aucun dégagement gazeux, aucune émission de vapeur.

Le sesquioxyde de cobalt est une poudre noire extrêmement fine. Nous avons encore employé le produit très pur fourni par les Etablissements Rhône-Poulenc. Il reste un instant à la surface de la cryolithe car il est très léger, puis il se dissout. Le liquide ne tarde pas à redevenir très clair. Mais pendant les quelques secondes que dure la dissolution, quelques petites bulles viennent crever à la surface. C'est de l'oxygène. Le sesquioxyde de cobalt en effet se transforme en CO_3O_4 sous l'action de la chaleur. Cette transformation est relativement lente, elle n'a le temps d'affecter qu'une petite proportion de l'oxyde qui est stable une fois dissous, comme va le prouver le résultat cryoscopique.

La galline est une poudre blanche qui ressemble à l'alumine. Un échantillon très pur nous a été offert par la Compagnie Alais-Froges-Camargue. La dissolution présente les mêmes caractères que celle de l'alumine et de l'oxyde ferrique. La comparaison de ces trois corps présente donc un intérêt exceptionnel.

L'oxyde thallique ne donne pas de bons résultats. Il est en partie volatilisé ou décomposé pendant la dissolution. Il est très léger, et tant qu'il surnage sur la cryolithe, il dégage d'épaisses fumées violettes. Les abaissements moléculaires sont irréguliers. Néanmoins ils sont de l'ordre de grandeur de ceux de la galline ou de l'oxyde de fer, puisqu'ils sont tous supérieurs à 60. Nous croyons donc pouvoir rapprocher l'oxyde thallique de ces oxydes. C'est ce que nous exprimerons par une courbe en pointillé.

L'anhydride borique se dissout rapidement dans la cryolithe. Il a

été obtenu par fusion progressive de l'acide borique très pur jusqu'à obtention du verre.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus pour tous ces oxydes :

Oxyde	$\frac{p175}{1000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
Fe_2O_3 (M = 159,7)	0,200	1,142	71,5	10,05	0,86	120
	0,400	2,284	143,0	19,05	1,67	117
	0,500	2,855	178,7	22,5	2,00	106
	0,600	3,426	214,5	27,5	2,42	112
	1,000	5,710	357,5	45,6	4,01	112
	1,500	8,565	536,2	64,25	5,65	105
Co_2O_3 (M = 165,88)	0,200	1,142	68	8	0,7	103
	0,300	1,713	102	12	1,0	98
	0,400	2,284	136	15	1,3	95
	0,500	2,855	170	18,5	1,6	94
	0,600	3,426	205	21	1,8	87
	0,700	3,997	245	24	2,1	85
Ga_2O_3 (M = 187,44)	0,200	1,142	60	8	0,7	116
	0,300	1,713	90	12	1,0	111
	0,400	2,284	120	15,5	1,35	112
	0,500	2,855	152	19	1,65	108
	0,600	3,426	180	22	1,9	105
	0,900	5,139	270	29	2,5	93
B_2O_3 (M = 69,64)	0,200	1,142	164	13	1,15	69
	0,300	1,713	246	18,5	1,60	66
	0,400	2,284	328	24	2,11	64
	0,500	2,855	410	29	2,55	62
	0,600	3,426	492	31,5	2,77	56
	0,700	3,997	574	39	3,43	59

Les courbes d'abaissements moléculaires sont groupées sur la même figure (fig. 15). Nous avons placé sur cette même figure les courbes relatives à des oxydes non ionisés pour montrer le contraste (on trouvera plus loin les détails relatifs à ces courbes).

Tous ces oxydes M_2O_3 donnent donc le même abaissement moléculaire limite :

$$\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0 = 125 = 3K.$$

Ils sont ionisés en solution. Cette ionisation donne trois ions.

La courbe relative à B_2O_3 est inachevée. Un ensemble de mesures

effectuées à des molarités inférieures montre que la courbe se met à monter rapidement. La pente est encore plus grande que pour l'alumine et la précision devient tout à fait insuffisante. D'une mesure à l'autre, les résultats diffèrent souvent de 15 unités. Il est donc impossible de placer la courbe avec précision à des molarités inférieures à 2.10^{-2}.

La courbe relative à Co_2O_3 est un peu au-dessous de sa place nor-

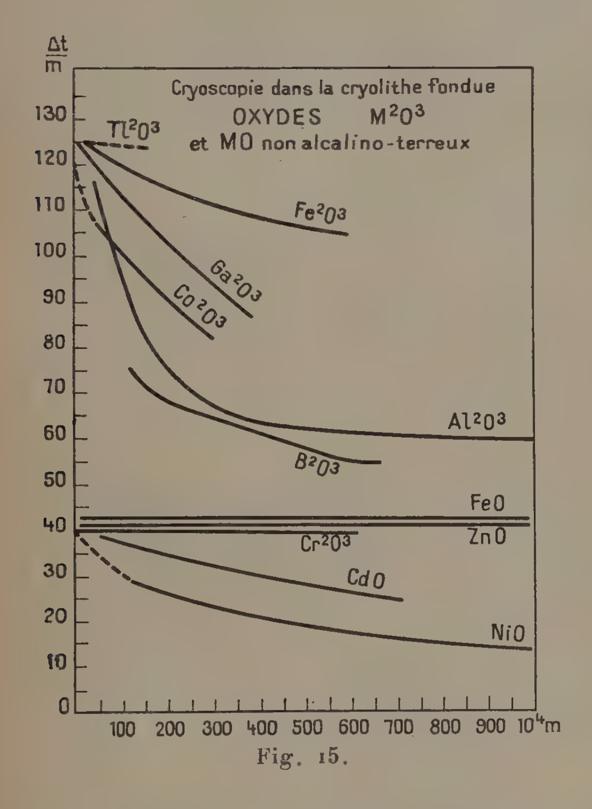


Fig. 15.

male, à cause du dégagement d'oxygène. Les molarités réelles sont un peu inférieures aux molarités calculées et réalisées à la balance. Les oxydes M_2O_3 sont donc ionisés de la même façon en solution très étendue. Pour les premiers termes B_2O_3 et Al_2O_3 l'ionisation en solution concentrée ne donne peut être que deux ions au lieu de trois. Nous parlerons plus loin de la nature de ces ions. Auparavant nous donnerons les résultats de la cryoscopie des oxydes alcalino-terreux et des oxydes non ionisés en solution.

CHAPITRE XIII

LES OXYDES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

La cryoscopie de ces oxydes apporte un résultat fondamental : ils donnent en solution respectivement trois et deux ions : l'ion oxygène et le ou les ions métalliques.

La cryoscopie des oxydes alcalino-terreux est relativement facile. Elle est moins facile que celle de l'oxyde ferrique, mais beaucoup plus facile que celle de l'alumine. Les abaissements sont relativement grands, les courbes d'abaissements moléculaires sont assez peu inclinées et leur courbure est assez faible.

La cryoscopie de l'oxyde de lithium est extrêmement facile : les abaissements sont très grands.

La méthode employée pour tous ces oxydes est la méthode générale de zéro. L'alumine d'ailleurs est le seul corps, sinon l'anhydride borique, qui ait nécessité une méthode expérimentale d'une précision supérieure au 1/10 de degré, à cause de la forte pente de la courbe de ses abaissements moléculaires.

La plus grande difficulté de ce travail, c'est l'accès aux oxydes alcalins.

L'obtention des oxydes alcalino-terreux à l'état de pureté est facile. La magnésie calcinée existe très pure dans le commerce. Nous avons utilisé le produit R. P. que nous avons recalciné longuement avant son utilisation pour nous assurer de la disparition complète de toute trace d'eau ou de gaz carbonique.

La Compagnie Alais-Froges-Camargue nous a offert un échantillon de glucine très pure fortement calcinée, que nous avons aussi recalcinée avant son utilisation.

La chaux vive très pure est aussi très avide d'eau. Aussi faut-il la préparer soi-même en prenant la précaution de l'utiliser le plus rapidement possible après sa préparation et de la maintenir en atmosphère desséchante. Nous l'avons préparée par le procédé le plus sûr qui consiste à dissocier le carbonate. Nous sommes parti du carbonate très pur fourni par les Etablissements Rhône-Poulenc. La calcination est faite à 1 000° jusqu'à poids constant, dans un creuset de porcelaine, tout graphite étant enlevé du four. A 1 000°, le poids constant correspondant à CaO est obtenu en moins d'une heure.

Il est pour ainsi dire impossible par contre d'accéder aux oxydes Na_2O et K_2O, du moins à l'état de pureté. Nous nous sommes adressé à l'oxyde de lithium, dont la préparation est abordable, conformément au caractère général des propriétés du Li, qui le rapproche des alcalino-terreux.

Le carbonate de Li, dissous par HCl et reprécipité par le carbonate

de soude est maintenu fondu dans un four à vide, jusqu'à obtention d'un résidu solide qui est l'oxyde. Il faut que le carbonate soit maintenu à une température assez élevée pour que la tension de décomposition soit suffisante, conformément aux résultats de Lebeau (47). Mais la température ne doit pas être trop élevée, si on veut éviter en même temps la sublimation de l'oxyde, qui commence avant 1 000°, alors que la fusion ne se produit pas encore à 1 600° (Troost (48), Pinck (49)). La température optimum semble être 800°.

Le nickel est attaqué. Nous avons employé un creuset de graphite. Le graphite à cette température est sans action sur l'oxyde, mais l'oxyde reste collé au creuset qui laisse quelques traces. Malgré tout l'analyse du produit n'a révélé que 4 o/o d'impuretés (constituées essentiellement de graphite). Nous l'avons utilisé.

Oxyde	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
Li_2O (M = 29,88)	0,050	0,2855	95,6	11	0,96	101
	0,100	0,571	191	21	1,84	97
	0,150	0,857	286	30	2,64	92
	0,200	1,142	382	37	3,25	85
	0,250	1,428	478	45	3,96	83
	0,300	1,714	573	54	4,75	82
GlO (M = 25,02)	0,050	0,2855	114,1	10	0,83	77
	0,100	0,571	228,2	19	1,67	73
	0,150	0,857	342,3	28	2,43	71
	0,200	1,142	456,4	34	3,00	65
	0,250	1,427	570,5	42	3,70	63
	0,300	1,713	684,6	49	4,30	62
MgO (M = 40,32)	0,100	0,571	141	12	1,06	74
	0,200	1,142	282	21	1,85	65
	0,300	1,713	423	28	2,45	58
	0,400	2,284	564	35	3,1	55
	0,500	2,855	705	43	3,8	53
	0,600	3,426	846	50	4,5	52
CaO (M = 56,1)	0,050	0,285	50,9	4,5	0,4	78
	0,100	0,571	101,8	8,9	0,75	73
	0,200	1,142	203,6	15	1,32	64
	0,300	1,713	305,4	21	1,80	59
	0,400	2,284	407,2	27	2,4	59
	0,500	2,855	509,0	35	3,0	58
	0,600	3,426	610,8	40	3,45	56
	0,700	3,997	714,0	46	4,00	56
	1,000	5,710	1 020	59	5,1	50
	1,200	6,852	1 224	74	6,5	53
	1,500	8,565	1 530	88	7,6	49

MgO — CaO — GlO — Li_2O sont des produits très légers. Ils surnagent quelques secondes à la surface de la cryolithe. Mais leur dissolution présente le caractère qui est général à celle des oxydes très stables. Elle s'effectue complètement, rapidement, sans aucun dégagement gazeux, sans aucune émission de vapeur. Leur cryoscopie constitue donc aussi une expérience de grande valeur.

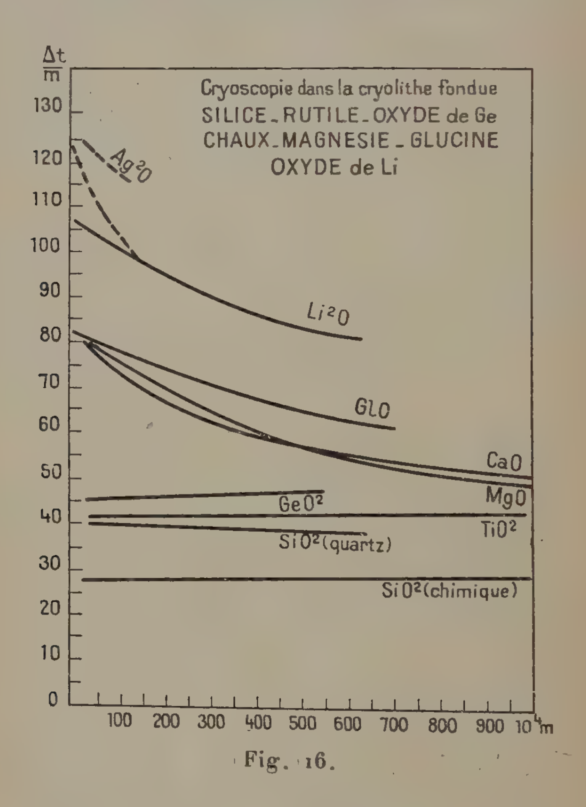


Fig. 16.

Nous groupons dans le tableau suivant les abaissements obtenus pour tous ces oxydes.

La figure 16 est le tracé des courbes correspondantes. Nous avons ajouté là aussi les courbes relatives à d'autres composés non dissociés, de façon à marquer encore le contraste. Il sera question de ces composés dans le prochain chapitre.

Le résultat relatif aux alcalino-terreux est donc des plus caractéristiques. L'abaissement moléculaire limite est égal à deux fois la constante cryoscopique. Les oxydes alcalino-terreux donnent deux ions en solution.

La dissociation ionique de l'oxyde de lithium est elle aussi très nette : elle donne trois ions en solution. L'abaissement moléculaire limite est un peu inférieur à sa valeur normale, à cause de la teneur de l'oxyde en graphite. Nous corrigeons cette erreur par une extrapolation en pointillé. Mais la véritable correction consisterait à tracer une courbe parallèle et légèrement plus haute ou bien à rectifier directement les molarités dans le calcul des $\frac{\Delta t}{m}$, compte tenu de l'analyse. Nous n'avons pas voulu surcharger la figure.

Nous avons essayé la cryoscopie de l'oxyde d'argent, bien qu'il soit rapidement décomposé à 1 000° sous l'action de la chaleur seule. Il est intéressant de remarquer qu'une fois dissous dans la cryolithe, il est stable. Pendant la dissolution, une partie se décompose, mais la fraction qui a le temps de se dissoudre est ionisée et l'oxyde alors ne s'échappe plus. En effet, la même solution donne un abaissement constant avec le temps, et grand. Les résultats, quoique irréguliers, nous ont donné des abaissements moléculaires tous supérieurs à 50 (Il s'agit de l'abaissement moléculaire effectif, et non de l'abaissement moléculaire limite). On est donc amené à considérer l'oxyde d'argent Ag_2O comme stable et ionisé en solution dans la cryolithe. L'erreur sur les $\frac{\Delta t}{m}$ est très grande, et par défaut. Nous sommes conduit à admettre l'analogie de Ag_2O et Li_2O, c'est ce que nous exprimons par le trait en pointillé.

Les oxydes alcalino-terreux donnent deux ions en solution, ce sont donc l'ion métal et l'ion oxygène :

$$GlO \rightarrow Gl^{++} + O^{=}$$
$$MgO \rightarrow Mg^{++} + O^{=}$$
$$CaO \rightarrow Ca^{++} + O^{=}.$$

De même les oxydes alcalins donnent trois ions en solution, les deux ions métaux et l'ion oxygène :

$$Li_2O \rightarrow 2Li^{+} + O^{=}.$$

La courbe relative à l'oxyde de lithium révèle une ionisation unique. Il n'y a pas de coude comme pour l'alumine et pas de première branche s'extrapolant vers un $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_0$ égal à 80, surtout si l'on considère que la courbe réelle est parallèle et plus haute.

Pour les oxydes alcalino-terreux, l'abaissement moléculaire limite ne peut pas être supérieur à 80 puisque leur molécule ne comprend que deux atomes. C'est précisément ce nombre que donne l'extrapolation. Du point de vue expérimental, ce fait prouve une fois encore que les molarités que nous avons atteintes à 1 000° constituent bien le domaine où la loi de Raoult a toute sa valeur.

La cryoscopie des oxydes alcalins et alcalino-terreux est d'autant

plus intéressante que le nombre d'ions qu'elle indique suffit du même coup à les déterminer.

Du point de vue théorique général, ce résultat s'accorde avec le caractère de forte électropositivité des métaux du 1er et du 2e groupe de la classification périodique.

Du point de vue de l'interprétation de l'ionisation de l'alumine et des oxydes M_2O_3, il prouve qu'un autre métal que le sodium peut exister à l'état d'ions au sein de la cryolithe fondue. Cela n'exclut donc pas la possibilité d'existence d'ions Al^{+++} provenant de l'ionisation de l'alumine dissoute. Ce résultat vérifie aussi la possibilité d'existence des ions $O^{=}$.

CHAPITRE XIV

UN TROISIÈME GROUPE D'OXYDES : LES OXYDES NON IONISÉS

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux, en solution dans la cryolithe fondue, sont donc ionisés. La molécule alcalino-terreuse est scindée en deux ions. Et l'allure de la courbe indique pour Li_2O qu'il n'y a pas de transition. Chaque molécule, en s'ionisant, se scinde directement en trois ions.

Les oxydes M_2O_3 sont aussi ionisés. Mais l'ionisation semble être en échelons pour ces molécules plus compliquées. Elle n'atteint pas le stade $2\ M^{+++} + 3O^{=}$. Il reste un gros ou deux petits ions complexes non dissociés. L'ionisation semble progressive. Le dernier stade n'est atteint qu'aux grandes dilutions.

Il y a donc une différence fondamentale entre ces deux groupes d'oxydes, différence qui semble s'accorder avec le degré d'électropositivité des métaux. On est alors conduit à se demander quel peut être le comportement des combinaisons oxygénées des éléments du groupe suivant de la classification périodique.

Ce sont la silice, le rutile, l'oxyde de germanium, combinaisons parfaitement définies et très stables qui attirent tout d'abord l'attention. Le résultat est bien celui que l'on pouvait attendre. Ils ne sont pas ionisés en solution. Ils restent à l'état de molécules.

Or tout un groupe de corps se comporte de la même façon. Ils correspondent à un degré d'électropositivité assez faible. Ce sont les oxydes de zinc et de cadmium, et d'une façon générale les oxydes du type MO non alcalino-terreux y compris les protoxydes de Fe et de Ni. FeO et NiO se comportent de la même façon que ZnO et CdO.

Donc, d'une manière générale, tous les oxydes dont le métal est moins électropositif que l'aluminium ou les éléments de la même famille restent à l'état de molécules en solution. Et on voit la différence qui se révèle encore par l'étude de l'ionisation entre les deux

oxydes FeO et Fe_2O_3 et le comportement différent du fer dans ces deux oxydes.

A ce groupe de corps non ionisés se rattache aussi l'oxyde chromique qui se distingue ainsi des oxydes de la triade.

Bien que les abaissements soient petits, puisque tous ces corps restent à l'état moléculaire, leur cryoscopie est facile et très sûre : les courbes d'abaissements moléculaires sont des droites horizontales. Et la dissolution de tous ces corps est en général parfaite, comme celle de l'alumine. Seul, l'oxyde de nickel présente une difficulté réelle et la singularité d'affinité de la silice pour l'eau apparaît dans sa cryoscopie.

L'oxyde de titane utilisé est un échantillon très pur. Il nous a été offert par la Compagnie Alais-Froges-Camargue. Aucun dégagement gazeux, aucune émission de vapeur : la dissolution de l'oxyde de titane est le type de la dissolution parfaite.

Il en est de même de l'oxyde de germanium, très dense, que nous avons pu expérimenter grâce à l'amabilité de M. Tchahirian, du laboratoire de M. le Professeur Job, qui, malgré la rareté de ce produit, nous en a offert une quantité suffisante pour mener à bien ce travail.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus pour ces deux oxydes :

Oxyde	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
TiO_2 (M = 80,1)	0,300	1,713	210	10,5	0,90	42
	0,500	2,855	350	17	1,50	42
	0,700	3,997	490	23	2,0	40
	1,000	5,710	710	35	3,0	42
	1,200	6,852	850	45	3,9	45
	1,500	8,565	1 050	50	4,3	40
GeO_2 (M = 104,6)	0,300	1,713	163,8	9,20	0,8	47
	0,400	2,284	218,4	12,1	1,05	48
	0,500	2,855	273	14,7	1,30	47
	0,600	3,426	327,6	17,2	1,50	46
	0,700	3,997	382,2	20,9	1,85	48
	0,800	4,568	436,8	23,5	2,05	47

Les courbes correspondantes ont été tracées sur la figure 16 relative aux oxydes alcalins et alcalino-terreux. La différence entre les deux groupes est très nette, tant au point de vue de la valeur de l'abaissement moléculaire limite que de l'allure générale des courbes.

La courbe relative à l'oxyde de titane est une droite parfaitement horizontale. L'abaissement moléculaire limite coïncide exactement avec la constante cryoscopique.

La droite horizontale relative à l'oxyde de germanium est légèrement plus haute, mais ne diffère de la précédente que de 5 unités au maximum. Sans doute y a-t-il une légère ionisation à ces très faibles molarités, bien qu'elle soit pratiquement imperceptible.

Le premier échantillon de silice utilisé est le produit pur fourni par les établissements Rhône-Poulenc. Sa dissolution est comparable à celle des deux corps précédents. Cependant les $\frac{\Delta t}{m}$ obtenus sont tous en dessous d'une valeur normale. De plus, ils sont bien constants. Ces nombres se placent sur une droite horizontale dont l'extrapolation est aussi sûre que pour les autres corps et ne permet pas de douter de la valeur du résultat. L'expérience fut reprise avec le même produit fortement et longuement calciné à l'avance. Le résultat fut rigoureusement identique. Voici le tableau des nombres obtenus :

	$\frac{p175}{1\ 000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
SiO_2 chimique ($M = 60,3$)	0,200	1,142	190	6	0,50	28
	0,300	1,613	285	9	0,80	27
	0,400	2,284	380	13	1,15	30
	0,500	2,855	475	15	1,40	29
	0,600	3,426	570	19	1,65	2[illegible]
	0,900	5,139	855	28	2,4	28
	1,000	5,710	950	35	3,0	30

L'extrapolation donne 28. C'est un résultat tout à fait anormal. C'est dans l'affinité de la silice pour l'eau qu'il faut voir la cause de ce décalage (50). Même une calcination au rouge vif ne déshydrate pas la silice chimique.

En général, tout corps qui renferme de l'eau (eau d'adsorption ou eau de cristallisation) produit une effervescence lorsqu'on le verse dans la cryolithe fondue. La silice est le seul corps hydraté, qui n'ait pas produit cette effervescence.

L'expérience fut alors reprise avec un morceau de quartz finement pulvérisé. Elle donna les nombres suivants :

	$\frac{p175}{1\ 000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
Quartz ($M = 60,3$)	0,200	1,142	190	8,75	0,77	40
	0,400	2,284	380	16,75	1,47	39
	0,600	3,426	570	23,75	2,09	37

L'extrapolation donne 40, tout comme pour l'oxyde de titane.

Les trois courbes d'abaissements moléculaires donnent donc un résultat très caractéristique. L'abaissement moléculaire limite est égal à la constante cryoscopique et les combinaisons oxygénées du type MO_2 du 4e groupe de la classification périodique ne sont pas ionisées en solution. Elles restent à l'état moléculaire.

Sur la figure 15 ont été représentées les courbes relatives aux oxydes MO non alcalino-terreux et à l'oxyde chromique. Le résultat est de la plus grande netteté pour FeO, ZnO et Cr_2O_3. Les courbes sont des droites rigoureusement horizontales et exactement superposées.

FeO est un produit noir. Il est métastable à la température ordinaire. Il a tendance à se transformer en oxyde magnétique et en fer. Nous avons vérifié notre produit par l'absence totale de propriétés magnétiques. D'autre part l'acide sulfurique dilué ne donne aucun dégagement gazeux. L'oxyde ferreux, très léger, s'enfonce tout doucement dans la cryolithe, sans la moindre trace de décomposition. Et il en est de même de l'oxyde de zinc blanc comme le prouve la régularité des nombres obtenus.

L'oxyde de chrome, vert, se dissout, lui aussi, de la même façon. Voici les tableaux des nombres obtenus pour ces trois corps.

Oxyde	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
FeO (M = 71,84)	0,300	1,713	237	11,5	1,0	42
	0,500	2,855	395	19	1,65	41,5
	0,700	3,997	553	27	2,35	42,5
	1,000	5,710	790	40	3,4	43
	1,200	6,852	948	45	3,9	41
	1,500	8,565	1 185	57	4,9	41
ZnO (M = 81,38)	0,300	1,713	210	10	0,85	42
	0,500	2,855	350	17	1,5	42
	0,600	3,426	420	20	1,7	40
	0,700	3,997	560	25	2,2	39
	1,000	5,710	700	35	3,0	43
	1,200	6,852	840	40	3,5	41
	1,500	8,565	1 050	50	4,3	40
Cr_2O_3 (M = 152)	0,300	1,713	111	5,25	0,45	40,5
	0,500	2,855	185	8,75	0,75	40,5
	0,700	3,997	259	13	1,10	42
	1,000	5,710	370	16,2	1,40	38
	1,200	6,852	444	21,5	1,85	41
	1,500	8,565	555	25,5	2,20	39

L'oxyde de cadmium anhydre, brun, est obtenu par la déshydratation, facile et complète au rouge, de l'oxyde hydraté blanc. Lorsqu'on le verse dans la cryolithe fondue cet oxyde, lourd, tombe immédiatement au fond. Mais, pendant les quelques secondes que dure la dissolution des bulles viennent crever à la surface, paisiblement. C'est de l'oxygène : l'oxyde est en effet rigoureusement anhydre. Ce phénomène n'est pas observé pour l'oxyde de zinc, par exemple, et c'est le même que pour l'oxyde d'argent, à un degré beaucoup moins accentué cependant. Il s'agit d'une décomposition partielle de l'oxyde tant que la dissolution stabilisante n'est pas effectuée. En effet le dégagement cesse bientôt et la même solution fournit un Δt grand et constant dans le temps. Le tableau suivant indique les nombres obtenus :

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
CdO ($M = 128,41$)	0,300	1,713	135	5,8	0,5	37
	0,500	2,855	225	8,1	0,7	31
	0,700	3,997	305	11	0,95	31
	1,000	5,710	450	14,5	1,25	27
	1,200	6,852	530	17	1,5	28
	1,500	8,565	675	19	1,65	24

On voit que ces nombres sont inférieurs à ceux qui ont été obtenus pour FeO, ZnO et Cr_2O_3 mais que la partielle décomposition de l'oxyde n'est pas suffisante pour masquer le résultat, identique à celui de ZnO.

L'oxyde de nickel est le seul corps pour lequel la cryoscopie a présenté des difficultés de dissolution.

Le produit utilisé est l'oxyde noir anhydre pur R. P. Une fois dans la cryolithe, il se produit un vaste mouvement tourbillonnaire comme dans de l'eau qui bout, et une forte proportion de nickel est retrouvée en grains très fins et scintillants dans la partie inférieure de la cryolithe après son refroidissement.

Il y a dissolution, puisqu'il y a abaissement de point de fusion. Mais les nombres obtenus sont très irréguliers. Voici quelques-uns de ces nombres, déduits chacun de plusieurs mesures.

	$\frac{p \, 175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
NiO (M = 74,7)	0,200	1,142	153	4,50	0,39	26
	0,400	2,284	306	7,75	0,68	28
	0,600	3,426	458	10,25	0,90	19,5
	0,800	4,568	611	11,75	1,03	17
	1,000	5,710	764	13,25	1,16	15
	1,500	8,565	1 146	18,25	1,60	14

Ces nombres permettent cependant de tracer la courbe de la figure 15 et étant donné que pour les plus petites molarités qui ont pu être expérimentées, et où, tout de même, la proportion dissoute est plus grande, aucun $\frac{\Delta t}{m}$ n'a été supérieur à 40, l'analogie avec FeO nous a semblé certaine, et nous avons cru pouvoir nous permettre d'extrapoler la courbe comme l'indique le trait pointillé.

Donc aucun des corps que nous venons d'étudier n'est ionisé en solution.

Ce sont les composés oxygénés du groupe de la silice et les oxydes MO non alcalino-terreux. C'est encore l'oxyde chromique.

Nous sommes ainsi amené à classer les oxydes en trois groupes :

1) les oxydes alcalins et alcalino-terreux, fortement électropositifs ;

2) les oxydes des métaux de la famille de l'aluminium et ceux de la première triade, les oxydes considérés étant les sesquioxydes ;

3) les oxydes que nous venons d'étudier, qui comprennent notamment l'oxyde ferreux et l'oxyde chromique.

Il est donc très apparent que la dissociation ionique des oxydes métalliques correspond à une position très précise des métaux dans la classification périodique. En voici encore un exemple :

Nous avons essayé la cryoscopie de l'oxyde d'antimoine. Quelle que soit la quantité d'oxyde versée dans la cryolithe, le point de fusion de celle-ci ne varie pas. Il n'y a pas abaissement de point de fusion. Après l'expérience, le protège-couple de nickel est recouvert d'une couche d'antimoine très adhérente qu'il a amassée au cours de son mouvement. Ce phénomène est assez curieux, parce que l'oxyde Sb_2O_3 est très stable sous l'action de la chaleur seule à 1 000°. On peut le maintenir même très longtemps à cette température. Il ne se décompose pas. Or nous avons vu que le phénomène est tout à fait inverse, pour l'oxyde d'argent : celui-ci est décomposé à 1 000° sous la simple action de la chaleur, et en solution dans la cryolithe, il est devenu stable, il est même ionisé.

Par une suite d'enchaînements progressifs, nous avons donc été

conduits de la cryoscopie de l'alumine à l'étude systématique et générale des oxydes avec tout ce qu'elle est susceptible de révéler dans le domaine des investigations théoriques.

Du point de vue particulier de l'alumine, cette étude nous a permis de la situer dans un cadre jusqu'à présent ignoré et qu'il était comme on le voit indispensable de tracer pour pouvoir pénétrer dans la compréhension des phénomènes.

La cryoscopie comparée de FeO et Fe_2O_3 nous conduit enfin à faire une remarque. Nous avons été amené à placer dans le groupe de l'aluminium, les métaux de la 1re triade, les oxydes considérés étant les sesquioxydes. Or, si l'on regarde les métaux Al et Ga, ils donnent aussi des protoxydes. Sans parler de B_2O_2 dont l'existence a été reconnue par Travers (51) le protoxyde GaO est déjà connu depuis longtemps. Il a été découvert par Lecoq de Boisbaudran (52) et la molécule AlO a été étudiée par Robert S. Mulliken (53) dans le spectre de bandes qui est obtenu dans l'air par l'émission de l'aluminium entre les deux électrodes d'un arc. Que donneraient ces corps, si on pouvait les saisir et en faire la cryoscopie?

Ce n'est là qu'un exemple de tout ce qu'évoque la cryoscopie des oxydes.

CHAPITRE XV

APPLICATION DE L'ÉLECTROLYSE AUX OXYDES IONISÉS. FER ÉLECTROLYTIQUE

Il apparaît donc clairement que la formation de l'aluminium, au cours de l'électrolyse de l'alumine, n'est pas due à une réaction secondaire du sodium, qui une fois déchargé à la cathode, réagirait sur l'alumine ou le fluorure d'aluminium. L'alumine est ionisée par une simple scission de sa molécule sans intervention de la cryolithe. Le métal que renferment les ions positifs est accompagné ou non d'oxygène, c'est ce qu'il reste à établir. Les ions positifs Al^{+++} ou AlO^+ se dirigent à la cathode, sous l'action du champ électrique, et ils libèrent les atomes d'aluminium.

Or l'étude des oxydes alcalino-terreux nous a montré qu'ils sont ionisés en solution. La cryoscopie a du même coup défini le nombre de leurs ions et leur nature :

$$MgO \rightarrow Mg^{++} + O^{=}.$$

Et la dissociation ionique des sesquioxydes de fer et de cobalt est la même que celle de l'alumine.

Que se passerait-il donc si l'on procédait à l'électrolyse de ces oxydes ?

Les ions Mg^{++} doivent se diriger obligatoirement à la cathode. Il en est de même des ions positifs des sesquioxydes.

Les expériences d'électrolyse des solutions d'oxydes dans la cryolithe fondue doivent donc d'abord constituer des expériences à la fois vérificatrices et complémentaires de nos résultats cryoscopiques. Nous allons voir précisément que :

l'électrolyse de MgO donne du magnésium,

celle de Fe_2O_3 donne du fer,

celle de Co_2O_3 donne du cobalt,

celle des solutions de FeO ou Cr_2O_3 ne donne ni fer, ni chrome.

La méthode électrolytique de préparation de l'aluminium, du moins en principe, est donc applicable à la préparation des autres métaux dont les oxydes sont des électrolytes.

C'est par le simple jeu de la loi de Raoult, et par son application méthodique, que nous avons été conduit à cette généralisation de l'électrolyse de l'aluminium. Cela montre que la cryoscopie est une méthode scientifique de tout premier ordre. De même que sur le plan théorique la loi de Raoult est la loi thermodynamique fondamentale de la physico-chimie des solutions, de même sur le plan expérimental, c'est elle qui doit être l'instrument fondamental, chaque fois qu'il s'agit de définir la constitution physico-chimique d'une solution.

Les expériences d'électrolyse ont été conduites avec le même appareillage (le même four, les mêmes creusets) que pour la cryoscopie, auquel a été ajouté le dispositif électrolytique. Le creuset de graphite repose sur un disque d'acier, rigoureusement plan, vissé sur un axe de nickel, permettant une connexion à l'extérieur du four. Cette disposition assure une répartition homogène des lignes de courant sur tout le pourtour du creuset. La deuxième électrode est constituée par une barre cylindrique de graphite, de fer ou de nickel, suivant le cas, et que l'on peut plonger plus ou moins profondément dans le creuset, à l'aide d'un support à crémaillère. Les deux électrodes ainsi constituées peuvent indifféremment servir d'anode ou de cathode. Elles sont reliées aux deux bornes d'un générateur de courant, comprenant les éléments suivants :

un gros accumulateur alcalin au nickel constitué de deux éléments de 6 volts, utilisés l'un après l'autre, et permettant chacun un débit normal de 20 ampères pendant plus de 2 heures,

un rhéostat de faible résistance (0 à 3 ohms) à nombreux plots,

un système de deux ampèremètres : un premier de 2 ampères, très sensible, qui peut être à la fois court-circuité et débranché par le jeu d'un interrupteur; un second de 30 ampères.

Un premier voltmètre vérifie d'une manière permanente la charge de l'accumulateur.

Un second voltmètre, très sensible, est branché sur l'anode et sur la cathode.

Sesquioxydes de fer et de cobalt, oxyde ferreux et oxyde chromique, voire même anhydride borique, sont très solubles dans la cryolithe. La magnésie l'est moins, mais suffisamment pour pouvoir tenter l'expérience. Ces expériences qualitatives furent donc réalisées très facilement, en adoptant une masse de métal à électrolyser, et en versant d'un seul coup la quantité d'oxyde correspondante. Une étude précise des diverses solubilités n'était même pas indispensable. La quantité d'électricité à faire passer, indiquée par la loi de Faraday, fut systématiquement doublée pour FeO et Cr_2O_3.

La solution une fois formée, l'électrode mobile est mise en place et l'intensité du courant d'électrolyse est réglée par le rhéostat, et le jeu du support à crémaillère de façon simplement que l'opération ne soit pas trop tumultueuse. La température du bain est maintenue à peu près uniforme par le jeu de l'intensité du courant de chauffage du four. Nous insistons sur le caractère quelque peu rudimentaire de ces expériences pour montrer combien il est facile d'obtenir un dépôt de métal, dans des expériences où la question de rendement n'est pas la question principale. Les tensions sous lesquelles ont été effectuées ces électrolyses varient d'un oxyde à l'autre, autour d'une valeur moyenne de 2 volts. La conductibilité du bain varie d'un oxyde à l'autre.

La première électrolyse qui fut faite fut celle de l'alumine. Il s'agissait de vérifier le bon fonctionnement de l'électrolyseur. L'anode est constituée par une barre cylindrique de graphite de 20 mm. de diamètre. Cette anode est immédiatement enlevée aussitôt le courant d'électrolyse coupé et le creuset immédiatement sorti du four. Le refroidissement rapide emprisonne l'aluminium dans la partie inférieure du bain, malgré l'inversion des densités provoquée au refroidissement par la forte contraction de la cryolithe. L'aluminium est trouvé en gros globules dans la partie inférieure du creuset, et en une infinité de petits globules sur tout le pourtour, où l'espace interpolaire était le plus faible, et par suite la densité du courant la plus forte. L'adhérence du bain au creuset oblige à casser celui-ci.

L'électrolyse de la magnésie fut conduite avec un bain constitué de 160 g. de cryolithe et de 20 g. de magnésie calcinée, qui se dissout au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit. La cathode est le creuset, et l'anode une barre de graphite, tout comme précédemment. L'expérience est conduite pendant 2 heures, avec un courant de 15 ampères. L'anode est encore enlevée et le creuset sorti du four, aussitôt après la fin de l'électrolyse. Il fut encore impossible de démouler le contenu du creuset après l'expérience. Il a fallu le casser. D'innombrables globules de magnésium, dont certains atteignent plus de 5 mm. de diamètre, sont agglomérés contre la paroi du creuset.

L'essai d'électrolyse d'une solution de FeO dans la cryolithe fut

effectué plusieurs fois, en inversant le rôle des électrodes, en faisant varier la densité du courant et la concentration. Seule, la couleur jaune du sodium apparaissait à la surface du bain, de temps à autre. Le contenu du creuset était à chaque fois aussi facilement démoulable que si l'on n'avait pas fait passer de courant. L'anode est intacte. Pas de trace de fer ni d'aluminium d'ailleurs. L'attaque de toutes les parties du bain par l'acide sulfurique dilué ne donne aucun dégagement d'hydrogène.

De même Cr_2O_3 ne donne pas de chrome.

Au contraire, l'électrolyse du sesquioxyde de cobalt nous a donné une grosse masse de cobalt déposée au fond du creuset et constituée de grains extrêmement fins agglomérés.

Dès que l'on jette dans l'acide sulfurique dilué un petit morceau du résidu cathodique de l'électrolyse de Fe_2O_3 conduite dans les mêmes conditions que précédemment, il se produit un violent dégagement d'hydrogène, immédiatement inflammable, avec une forte détonation. Le résidu anodique, lui, ne donne pas de dégagement d'hydrogène. L'anode, sortie avant la solidification du bain, n'a emporté qu'une mince couche de cryolithe facilement détachable, mais le creuset a encore dû être cassé. L'électrolyse du sesquioxyde de fer donne donc du fer. Le produit cathodique, très fortement magnétique, n'est cependant encore qu'une masse noire salie par le charbon.

L'expérience est d'abord reprise en changeant le sens du courant. Le creuset devient l'anode, et la tige de graphite la cathode. Celle-ci, l'électrolyse terminée, emporte une partie du bain, qui, dans l'acide sulfurique dilué, donne un violent dégagement d'hydrogène. Le contenu du creuset est, cette fois, facilement démoulable. Dans l'acide sulfurique dilué, il ne donne pas le moindre dégagement d'hydrogène. Mais le produit cathodique n'est encore qu'une masse noire qui, pulvérisée, se range au bout d'un aimant comme de la limaille.

Nous avons alors utilisé une cathode de fer. C'était une barre cylindrique de 15 mm. de diamètre. Elle emporta avec elle une grosse masse métallique. Un léger coup de lime pour enlever la couche de cryolithe qui n'a pas eu le temps de s'écouler, et la surface métallique apparaît. Cette masse métallique est constituée de grains extrêmement fins. Le réseau ainsi formé renferme de la cryolithe qui, emprisonnée, n'a pas eu le temps ou n'a pas pu s'écouler. L'agglomération compacte du fer n'est plus désormais qu'une question de technique et de dissolution de la cryolithe sans altération du fer.

L'électrolyse de B_2O_3 enfin, donne un dépôt de bore. Cette remarque fait suite, en ce qui concerne le bore, au travail de M. L. Andrieux, intitulé *Recherches sur l'électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou dans les borates*

fondus (54). Nous avons conduit ces expériences en prenant le creuset comme anode. Si B_2O_3 fondu est très visqueux, et conduit assez mal le courant, les solutions de B_2O_3 dans la cryolithe le conduisent beaucoup mieux. Sur une cathode de nickel, se superposent des couches successives ; tantôt noires, tantôt brunes, et où la présence de bore est vérifiée. Ceci s'accorde par conséquent avec le résultat présumé de la cryoscopie de l'anhydride borique qui, bien qu'elle n'ait pas pu être terminée, laissait entrevoir l'identité de son résultat avec celui de l'alumine.

Nos résultats cryoscopiques sont donc entièrement confirmés. Nous avons vérifié l'ionisation de nos deux premiers groupes d'oxydes et la non-ionisation des oxydes du 3e groupe se traduit bien par l'impossibilité d'un dépôt de métal à partir de leurs solutions.

La cryoscopie a réuni l'aluminium, le fer et le cobalt. L'électrolyse de leurs oxydes donne un résultat équivalent. La cryoscopie a montré par l'étude de MgO, la possibilité d'existence d'un ion métal par l'ionisation d'un oxyde. De même l'électrolyse a prouvé la possibilité du dépôt de ce métal par décharge directe de cet ion.

CHAPITRE XVI

LES ALUMINATES. LES IONS DE L'ALUMINE ET DES OXYDES M_2O_3

Il a été jusqu'à présent établi :

1° que l'alumine est un électrolyte ;

2° qu'elle est ionisée en solution dans la cryolithe fondue ;

3° que son ionisation complète donne 3 ions.

Il reste à définir ces 3 ions.

Nous avons donc à choisir entre toutes les possibilités de scission de la molécule d'alumine en 3 ions.

Il y en a trois :

1° $Al_2O_3 \rightarrow Al_2O^{++++} + 2O^{=}$

2° $Al_2O_3 \rightarrow 2AlO^{+} + O^{=}$

3° $Al_2O_3 \rightarrow Al^{+++} + AlO_2^{-} + O^{=}$.

La cryoscopie des aluminates va nous prouver la validité de la troisième hypothèse. L'ion AlO_2^{-} est indestructible au sein de la cryolithe fondue, même aux dilutions infinies. L'ionisation de la molécule Al_2O_3 s'effectue d'une manière dissymétrique.

Aux molarités supérieures à 2.10^{-2} on peut supposer la première ionisation :

$$Al_2O_3 \rightarrow AlO_2^{-} + AlO^{+}$$

et aux molarités inférieures, la dissociation complémentaire :

$$AlO^+ \rightarrow Al^{+++} + O^=.$$

Et il en est de même pour les autres oxydes M_2O_3, le dernier stade étant atteint à des molarités de plus en plus grandes. De plus la possibilité d'existence d'un ion métallique provenant de l'ionisation d'un oxyde au sein de la cryolithe, nous a déjà été démontrée (chaux, magnésie, glucine, oxyde de lithium).

La cryoscopie des aluminates est extrêmement intéressante et instructive. Non seulement elle définit les ions de l'alumine en solution dans la cryolithe, mais elle introduit l'étude de l'ionisation des minéraux, par celle des spinelles.

Ce qui est non moins intéressant, c'est la grande facilité expérimentale qui caractérise la cryoscopie de ces aluminates, en particulier celle du rubis spinelle, et qui incite d'autant plus à poursuivre l'étude plus loin dans le domaine de la minéralogie. Les courbes d'abaissements moléculaires relatives aux aluminates sont des droites horizontales, et les abaissements de points de fusion sont grands.

L'étude des systèmes binaires $Al_2O_3 - Na_2O$ et $Al_2O_3 - K_2O$ ne révèle pas de particularité. Ils montrent l'existence d'une combinaison unique bien définie. La première AlO_2Na, a été notamment décrite par Fricke et Jucaites (55), la seconde, AlO_2K, par Allen et Rogers (56).

La Compagnie Alais-Froges-Camargue nous a spécialement préparé ces aluminates. Voici les caractéristiques de ces produits préparés par dissolution de trihydrate d'alumine dans la liqueur alcaline, concentrée et bouillante et qui ne contiennent que de très faibles quantités d'impuretés (fer et silice).

Aluminate de sodium :

Perte au feu	19,7 o/o
Al_2O_3	48,7 »
Na_2O	31,4 »

Aluminate de potassium :

Perte au feu	6,6 o/o
Al_2O_3	51,5 »
K_2O	41,4 »

Nous en avons chassé l'eau de cristallisation correspondant à la perte au feu et les avons fortement calcinés avant leur utilisation. Ils sont assez hygroscopiques. Il faut les utiliser aussitôt la calcination, en les maintenant entre les pesées en atmosphère desséchante. Si ce n'est ce petit inconvénient, leur expérimentation est extrêmement facile. Leur dissolution ne présente pas de particularité.

Le système $Al_2O_3 - CaO$, au contraire, révèle plusieurs combinai-

sons définies, Al_2O_3, 3CaO, Al_2O_3, CaO, $3Al_2O_3$, 5CaO; $5Al_2O_3$, 3CaO.

Ce système a été étudié par Rankin et Wright (57). La seconde combinaison, l'aluminate, est préparable tout comme AlO_2Na et AlO_2K. Mais nous avons préféré l'aluminate de magnésium. Le système Al_2O_3 — MgO, lui, ne révèle qu'une combinaison (Rankin et Merwin (58)). Or, ce dernier aluminate existe à l'état naturel sous la forme de beaux cristaux rouges. C'est le rubis spinelle. Il était à la fois intéressant d'étudier un produit naturel, un minérai. Nous en avons eu la possibilité, grâce à l'obligeance de Mlle Cailler, du Laboratoire de Minéralogie du Muséum, qui en a très aimablement mis quelques beaux échantillons à notre disposition. Le produit est pur, comme le montrera la valeur de l'abaissement moléculaire limite. La proportion d'oxyde de chrome qui le colore en rouge est donc extrêmement faible. Ce produit fut simplement pulvérisé. Il se dissout instantanément, tout comme le quartz, ou l'alumine, sans plus de particularité.

Voici les résultats obtenus pour ces trois corps : aluminates de Na, K, Mg :

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
AlO_2Na (M = 82)	0,200	1,142	139,3	7,5	0,65	47
	0,300	1,714	208,9	10,5	0,90	44
	0,400	2,285	278,6	15,5	1,35	48
	0,500	2,857	348,2	18	1,60	45
	0,600	3,428	417,9	25	2,70	52
	0,700	3,999	487,5	27,5	2,40	49
AlO_2K (M = 98)	0,200	1,142	116,6	11	0,95	83
	0,300	1,714	174,9	15,5	1,35	78
	0,400	2,285	233,2	21	1,85	79
	0,500	2,857	291,5	23,5	2,05	70
	0,600	3,428	349,8	30,5	2,70	76
	0,700	3,999	408,1	34,5	3,05	74
$(AlO_2)_2Mg$ (M = 142,3)	0,100	0,571	40	5,75	0,50	125
	0,200	1,142	80	11,5	1,10	126
	0,300	1,713	120	17	1,50	125
	0,400	2,284	160	24	2,0	129
	0,500	2,855	200	31	2,65	132

Les courbes correspondantes constituent la figure 17.

Les abaissements moléculaires limites relatifs à ces trois corps sont respectivement égaux à une fois, deux fois, trois fois la constante

cryoscopique de la cryolithe. Ce résultat est analogue à celui qui a été obtenu pour les chlorures. Cette étude vérifie encore les lois de la cryoscopie dans la cryolithe fondue. L'ion Na^+ de AlO_2Na ne compte pas et on vérifie que les aluminates sont des sels, l'anion étant AlO_2^-. On a :

$$AlO_2Na \rightarrow AlO_2^- + Na^+$$
$$AlO_2K \rightarrow AlO_2^- + K^+$$
$$(AlO_2)_2Mg \rightarrow 2AlO_2^- + Mg^{++}.$$

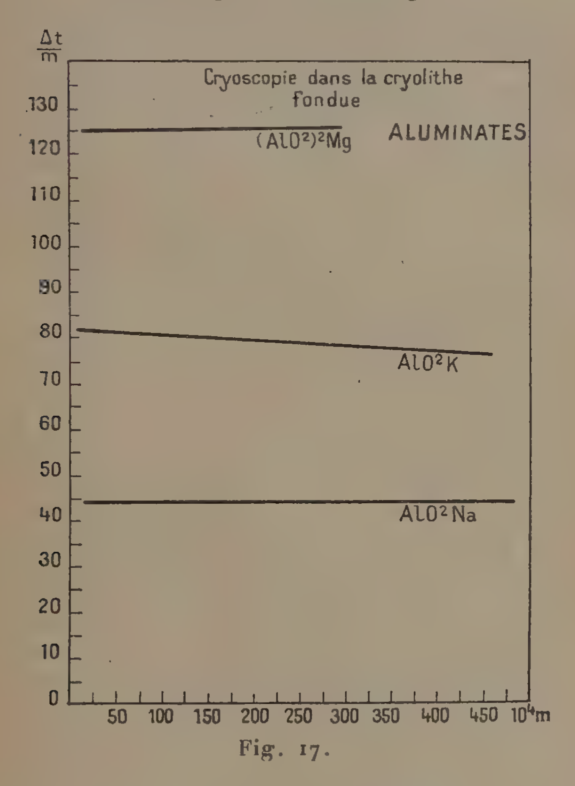


Fig. 17.

Et on voit que l'ion AlO_2^- est un ion extrêmement solide. Il ne se dissocie pas même aux grandes dilutions, même aux molarités inférieures à 2.10^{-2}.

La courbe relative à AlO_2Na est une droite horizontale. Elle est tout à fait comparable à celle de ClNa. Et il en est de même pour AlO_2K. Cet aluminate de potassium était supposé un peu trop riche en alumine, malgré les soins apportés à sa préparation, comme le montre d'ailleurs le tableau d'analyse. Il est en effet difficile d'aboutir

à un produit pur. Le résultat est cependant très net. Il se trouve en effet que les masses moléculaires de Al_2O_3 et AlO_2K sont sensiblement les mêmes, et que les abaissements sont du même ordre de grandeur. De plus cet excès d'alumine est faible. Le résultat ne pouvait pas être masqué, et il constitue un résultat aussi sûr que les deux autres. Et le résultat obtenu pour l'aluminate de magnésium est tout à fait identique à celui du chlorure de baryum.

La cryoscopie des aluminates permet donc une interprétation rigoureuse de la dissociation ionique de l'alumine en solution dans la cryolithe fondue, interprétation confirmée par la preuve de la possibilité d'existence d'ions métalliques et de celle de l'ion oxygène. La nature de l'ionisation dépend peut-être de la concentration, avec une transition aux molarités de 2.10^{-2}. Ce seuil délimiterait le domaine des ions Al^{+++} qui, aux molarités plus grandes, seraient sous la forme d'un cathion oxygène AlO^+.

Cependant, il est probable que la gradation dans l'allure des courbes des oxydes M^2O^3 doive s'interpréter, comme si c'était en solution aqueuse, en considérant Fe_2O_3 comme un électrolyte plus fort que Al_2O_3, Al_2O_3 étant elle-même un électrolyte plus fort que B_2O_3.

CHAPITRE XVII

CRYOSCOPIE DES MINÉRAUX. LES SPINELLES. L'ORTHOSE DE MADAGASCAR

Nous avons déjà étudié deux espèces minéralogiques prises à l'état natif; le quartz, qui nous a montré la non-destruction de la molécule SiO_2, en solution dans la cryolithe fondue, et le rubis spinelle, aluminate, qui est ionisé dans les mêmes conditions, montrant ainsi sa constitution saline, et l'individualité de son anion AlO_2^-.

Ces deux produits sont solubles dans la cryolithe. D'une manière générale tous les minéraux y sont solubles : silicates, aluminates, spinelles, feldspaths.

Il est alors intéressant d'essayer d'appliquer la méthode cryoscopique à quelques espèces minéralogiques.

Nous allons montrer l'intérêt que peut présenter du point de vue des ions, toujours, la cryoscopie de ces corps, par deux exemples. Ce sont la magnétite et l'orthose de Madagascar.

Le rubis spinelle, c'est le type des spinelles. En minéralogie, on distingue sous le nom général de spinelles, tout un groupe de minéraux correspondant à la formule $(M_1)_2O_3$, $(M_2)O$, où (M_1) est un métal trivalent, et (M_2) un métal bivalent et cristallisant dans le système cubique.

(M1), c'est Al ou Fe. Il n'y a guère que Cr qui soit susceptible de les remplacer, et rarement. Aussi distingue-t-on deux groupes de spinelles : les spinelles aluminates, et les spinelles ferrites. Voici le tableau donné par le Professeur Klocksmann (59) dans son *Lehrbuch der Mineralogie :*

Spinelles aluminates		Spinelles ferrites	
Spinelle . . .	$MgAl_2O_4$	Magnétite .	$FeFe_2O_4$
Pléonaste . . .	$(Mg,Fe)(Al,Fe)_2O_4$	Jacobsite. .	$MnFe_2O_4$
Hérajinite . . .	$FeAl_2O_4$	Magnéso-ferrite. . . .	$MgFe_2O_4$
Picotite (spinelle chromite) . .	$(Fe,Mg)(Al,CrFe)_2O_4$	Franklinite .	$(Fe,Mn,Zn)Fe_2O_4$
Galinite (spinelle de zinc). . .	$ZnAl_2O_4$	Chromite. .	$(Fe,Mg,Zn)(Cr,Fe,Al)_2O_4$
Galaxite . . .	$MnAl_2O_4$		

Nous avons étudié le type du premier groupe, et nous avons bien vérifié que c'est un aluminate de Mg. Du point de vue ionique, il est constitué par l'assemblage de trois ions, deux ions aluminate et un cathion Mg^{++}.

Nous avons étudié FeO et Fe_2O_3. Il était intéressant d'étudier Fe_3O_4, qui constitue justement le type du deuxième groupe des pinelles.

A cet effet, nous avons pris un échantillon de magnétite, que nous avons pulvérisé. Nous avons séparé à l'aimant la quantité nécessaire à nos expériences. La magnétite est rapidement dissoute, et sa cryoscopie est extrêmement facile. Les abaissements sont très grands et la droite obtenue est peu inclinée. Voici le tableau des nombres obtenus :

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
Fe_3O_4 (M = 231,5)	0,200	1,142	49,2	9,5	0,80	162
	0,300	1,713	73,8	13,5	1,15	155
	0,400	2,284	98,4	18,5	1,60	162
	0,500	2,855	123,0	23	2,00	161
	0,600	3,426	147,6	25,5	2,30	155
	0,700	3,997	172,2	31	2,65	154

La courbe a été tracée sur la figure 18 où ont été reproduites celles qui sont ici intéressantes. L'abaissement moléculaire limite est égal à quatre fois la constante cryoscopique. Du point de vue ionique, si le rubis spinelle est un aluminate de magnésium, la magnétite ne

doit donc pas être considérée comme un ferrite de fer $(FeO_2)_2Fe$. Le résultat cryoscopique indique qu'en solution, la molécule Fe_3O_4 donne quatre particules et non trois. Or Fe_2O_3 en donne trois, FeO une. La magnétite n'est donc que la juxtaposition des deux.

On peut se demander alors si l'interprétation de l'ionisation que nous avons établie pour Fe_2O_3 n'est pas infirmée. Non, car le fait que Fe_3O_4 n'est pas un ferrite de fer, mais la juxtaposition de deux

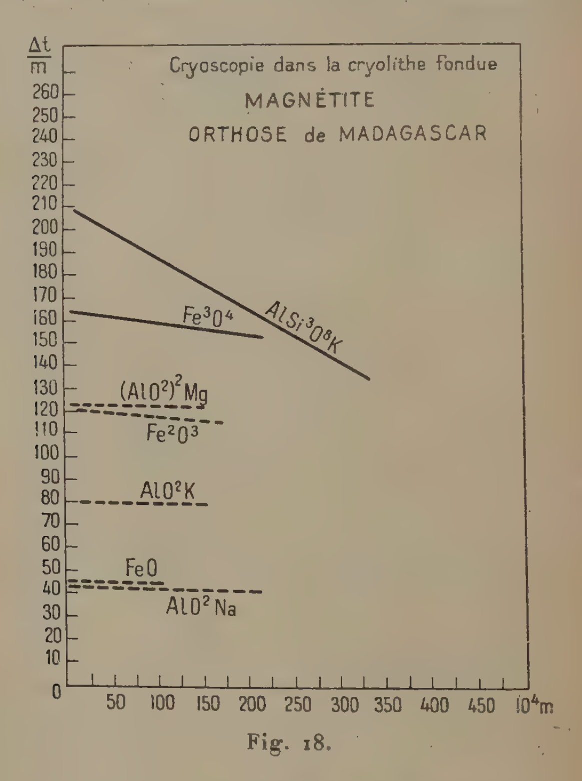


Fig. 18.

oxydes, n'est pas suffisant pour prouver que FeO_2^- n'est pas l'ion de charpente de l'oxyde Fe_2O_3. Il est bien évident que les deux « différents » Fe de Fe_3O_4 ont des propriétés absolument différentes, comme nous l'avons montré par la cryoscopie comparée de Fe_2O_3 et de FeO, et on ne pourrait guère concevoir, du point de vue physico-chimique (et non minéralogique) qu'ils puissent participer à la constitution d'une même molécule. Il sera très intéressant, à ce sujet, d'étudier les autres spinelles ferrites, la jacobsite par exemple (après avoir étudié le comportement des oxydes de manganèse) et la magnésioferrite.

En solution dans la cryolithe fondue, on a par conséquent :

$$Fe_3O_4 \rightarrow FeO_2^- + Fe^{+++} + O^{=} + FeO.$$

L'électrolyse de Fe_3O_4 donnerait du fer, tout comme celle de F_2O_3.

Donc, si les deux groupes de spinelles sont isomorphes, leur individualité physico-chimique est toute différente.

Un autre groupe très important, en minéralogie, ce sont les feldspaths, qui sont des alumino-silicates.

M. le Professeur Wyard nous a proposé l'étude de l'orthose de Madagascar $AlSi_3O_8K$. C'est *a priori* un sel de potassium dont l'anion est $AlSi_3O_8^-$ et le cathion, l'ion K^+.

L'orthose est un minéral jaune très limpide. Elle fut pulvérisée et sa dissolution s'effectue parfaitement, ce qui confirme encore le pouvoir dissolvant général de la cryolithe. Sa cryoscopie est extrêmement facile. La droite obtenue est très inclinée, mais les abaissements sont très grands.

Voici les nombres obtenus :

	$\frac{p175}{1\,000}$	p	$10^4 m$	Δe	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$
$AlSi_3O_8K$ ($M = 278{,}25$)	0,200	1,142	41,0	9,5	0,85	203
	0,300	1,713	61,5	14	1,25	200
	0,400	2,284	82,8	17,5	1,55	187
	0,500	2,855	102,6	21	1,85	180
	0,600	3,426	123,0	25,5	2,45	182
	1,000	5,710	205,2	37	3,25	158
	1,450	8,279	297	49	4,30	145

L'abaissement moléculaire limite est égal à 210, c'est-à-dire cinq fois la constante cryoscopique. L'orthose en solution donne 5 particules. Comment partager la molécule en cinq ? Il n'y a pas d'ambiguïté :

$$AlSi_3O_8K \rightarrow AlO_2^- + K^+ + 3SiO_2.$$

L'orthose est donc bien un sel, mais son anion n'est pas $AlSi_3O_8^-$. L'orthose est l'aluminate naturel de potassium, où sont enchevêtrées des molécules de silice. Telle est sa constitution physico-chimique. La dissolution disperse ce que la nature a admirablement ordonné. Mais cette dispersion ne s'effectue pas au hasard. Si elle ne va pas toujours jusqu'à l'ion simple, elle sépare des individualités chimiques bien déterminées qui sont des ions, complexes ou non, ou des molécules parfaitement définies et indestructibles.

CONCLUSION

Nous avons défini une méthode de cryoscopie à 1 000° dans la cryolithe fondue, qui consiste essentiellement à comparer entre elles deux courbes de refroidissement très voisines et conduites dans des conditions rigoureusement identiques. La précision est légèrement supérieure au 1/10 de degré ; et la grande constante cryoscopique, proportionnelle au carré de la température absolue, permet d'atteindre le domaine de molarités de la bonne cryoscopie en solution aqueuse. De plus, le coefficient d'activité n'intervient pas dans les électrolytes fondus, comme dans les milieux salins en général. En employant un protège-couple en nickel, nous nous sommes débarrassé de l'attaque du platine par la cryolithe. La difficulté expérimentale réside surtout dans la fidélité du couple. Il est nécessaire de le remplacer souvent, mais dans ces conditions la mesure des abaissements de points de fusion devient extrêmement sûre.

La cryoscopie de ClNa (ou celle de TiO_2)... nous a donné la constante cryoscopique de la cryolithe. Cette valeur expérimentale s'accorde parfaitement avec celle que donne le calcul théorique. La cryoscopie des chlorures et celle des fluorures nous a alors permis de vérifier que les lois de la cryoscopie s'appliquent dans la cryolithe fondue. La cryolithe est un sel de sodium. A l'état fondu, elle est dissociée en ions et en molécules AlF_3. Il n'y a pas d'ions Al^{+++} dans la cryolithe pure fondue.

La cryolithe est une espèce chimique. Mais elle peut être formée par la combinaison de x molécules de AlF_3 et de $3x$ molécules de FNa, et son point de fusion est un point indifférent, comme celui de $Cl_2Ca, 6H_2O$.

La cryoscopie des oxydes nous a permis d'en distinguer trois groupes qui correspondent chacun à une place bien déterminée du métal dans la classification périodique.

Les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux sont ionisés.

Tout un groupe d'oxydes ne l'est pas. Il comprend les oxydes MO non alcalino-terreux et les combinaisons oxygénées MO_2 du quatrième groupe de la classification périodique.

Un troisième groupe intermédiaire comprend les oxydes M_2O_3 dont les métaux sont ceux du troisième groupe de la classification et les sesquioxydes de la première triade. Ces oxydes sont ionisés.

La différence que présentent les sels d'Al vis-à-vis des autres sels (le fluorure par exemple) se manifeste encore par l'étude de l'oxyde : Al est un métal électropositif ; mais il l'est moins que les autres dans sa série (et il l'est plus que le bore).

La cryoscopie de l'alumine nous a montré son ionisation directe dans

la cryolithe fondue. L'ionisation en trois ions d'une molécule d'alumine n'est peut-être réalisée qu'aux très grandes dilutions. Mais aux concentrations industrielles, l'alumine est au moins ionisée en ions AlO^+ et AlO_2^-. C'est la décharge directe des ions AlO^+ (ou Al^{+++}) qui donne le dépôt d'aluminium. Nous avons montré que le résultat de la cryoscopie ne peut s'accorder avec aucune théorie de non-ionisation ou d'ionisation indirecte de l'alumine par l'intervention de la cryolithe. L'aluminium n'est pas le produit d'une réaction secondaire.

La constitution ionique du bain d'électrolyse est alors la suivante :
du côté anodique : F^-, AlO_2^-. ($O^=$),
du côté cathodique : Na^+, AlO^+, (Al^{+++}).

Le mécanisme de décharge anodique est le même quelle que soit la concentration (à condition qu'elle soit suffisante pour qu'il n'y ait pas brûlure, c'est-à-dire décharge des ions F^-) :

$$AlO_2^- \rightarrow Al^{+++} + O_2 + 3e$$

les ions Al^{+++} s'en allant ensuite à la cathode. Mais il y en a toujours une forte proportion au voisinage de l'anode, d'où l'enrichissement correspondant du bain.

A la cathode, on a :

$$AlO^+ + 3e \rightarrow Al + O^=$$
$$Al^{+++} + 3e \rightarrow Al.$$

Dans le premier cas, les ions $O^=$ reprennent le chemin de l'anode. En marche normale, les ions Na^+ ne se déchargent pas à la cathode. Ils s'accumulent en son voisinage, sous l'action du champ électrique, d'où, encore, l'enrichissement correspondant du bain.

Nous avons montré que d'une façon générale les oxydes ionisés donnent par électrolyse un dépôt de métal. C'est par décharge directe des ions métaux. Les oxydes non ionisés ne donnent pas de métal.

Enfin, nous avons montré par quelques exemples l'ionisation des espèces minéralogiques, et l'individualité de certaines molécules et de certains ions, comme l'ion aluminate et la molécule de silice.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Fréjacques. — *Bull. Soc. Fr. des Electr.*, déc. 1949, nº 99. 684.
(2) E. Darmois. — *Thermodynamique et Rayonnement* (Sedes), 1947. — *Le Journal de Physique et le Radium*, 1943. nos 7-11 ; 1944, nos 2-5-11-12 — *Activités scientifiques et industrielles* (Hermann), 1939, 5 ; 1943, 7. — *Bull. Union. des Phys.*, fév.-mars 1933, 193. — *Bull. Soc. Chim. de France*, janv.-fév. 1950, 1.
(3) F. M. Raoult. — *Cryoscopie. Scientia*, octobre 1901, nº 13.

(4) J. Lange. — *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1930, **149** (A), 389; 1934, **168** (A), 149; 1936, **177** (A), 193.
(5) Y. Doucet. — *Thèse Paris*, 1942. — *J. de Phys*., 1942, 177.
(6) Debye et Huckel. — *Phys. Zeitsch.*, 1923, **24**, 185; 1925, **26**, 93.
(7) G. Ribaud. — *Mesure des températures*, A. Colin, 1948.
(8) G. Burgess. — *Bur. Stand. J. Research*, 1928, **1**, 635.
(9) *Bur. Stand. of Washington, J. Research*, 1933, **10**, 280.
(10) J. Nikitine. — *J. de Physique*, 1931, **2**, 205.
(11) H. Muller. — *Thèse Paris*, 1937.
(12) P. P. Fedotieff et N. L. Iljinsky. — *Zeitsch. für anorganische Chemie*, 1913, **80**, 113.
(13) Puschin et Baskow. — *Zeitsch. für anorganische Chemie*, 1913, **81**, 347.
(14) Piontilli. — *Chim. e Ind.* (Milano), 1940, **22**, 501.
(15) R. Chalin. — Dipl. Etud. Sup., Paris, 1932.
(16) E. Darmois, R. Chalin. — *C. R.*, 1932, **195**, 786.
(17) Lowenherz. — *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1895, **18**, 71.
(18) Livingston, Morgan et Benson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1168; 1908, **56**, 168. — *Zeitsch. anorg. Chemie*, 1907, **55**, 262; **29**, 1439.
(19) Boutaric. — *C. R.*, 1911, **153**, 876.
(20) (21) (22) Voir E. Darmois. — *Bull. Union des Phys.*, fév.-mars 1933.
(23) Goodwin et Kalmus. — *Phys. Review*, 1909, **28**, 1.
(24) H. A. Lorentz. — *Zeitsch. für Phys. Chem*, 1892.
(25) E. Darmois. — *Bull. Un. des Phys.*, fév.-mars 1933, 197.
(26) Arndt et Kalass. — *Zeitsch. für Elektrochemie*, 1924, **30**, 12.
(27) Batashev. — *Legkie Metally*, 1936, **10**, 48.
(28) P. Pascal et Jouniaux. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913 [4], **13**, 439; 1914, **15**, 312.
(29) W. Olbrich. — Diss. Breslau Th., 1928, 24.
(30) V. Wartenberg et Schulz. — *Zeitsch. Elektrochemie*, 1921, **27**, 569.
(31) W. A. Roth et W. Bertram. — *Zeitsch. Elektrochemie*, 1929, **35**, 305.
(32) Jaeger. — *Zeitsch. anorg. Chemie*, 1917, **101**, 180.
Dana et Foote. — *Chem. Met. Eng.*, 1920, **22**, 63.
(33) Wartenberg. — *Zeitsch. Elektrochemie*, 1921, **27**, 162.
Ruff et Mugdan. — *Zeitsch. anorg. Chemie*, 1921, **117**, 162.
(34) Hackspill et Grandadam. — *Ann. Chimie*, 1926, **5**, 226.
(35) Horiba et Baba. — *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1928, [3], **11**, 14.
(36) Pearson et Waddington. — *Discussion of the Faraday Society*, 1947, **1**, 307.
(37) Richard Lorenz, A. Jabs et W. Eitel. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1913, **83**, 39.
(38) P. Drossbach. — *Zeitsch. für Elektrochemie*, 1936, **42**, 789. — *Electrochemie geschmolzener Salze*, juillet 1938.
(39) Machovetz. — *Electrométallurgie de l'aluminium.*
(40) Fedotieff. — *L'électrolyse en métallurgie*, 1935.
(41) *Bull. Soc. Fr. Electr.*, nov. 1948, nº 86, 515.
(42) *Bull. Soc. Fr. Electr.*, nov. 1948, nº 86, 521.
(43) *Bull. Soc. Fr. Electr.*, oct. 1947, nº 74, 540; nov. 1948, nº 86, 519.
(44) Voir Grunert. — *Zeitsch. für Elektrochemie*, 1942, **46**, 393.

(45) BAYMAKOV, BATASHEV et EVLANNIKOV. — *Trans. Leningrad. Ind. Inst.*, 1939, **1**, 34. — *Chem. Zentralblatt*, 1941, **1**, nº 5, 624.
(46) *Bull. Soc. Fr. Electr.*, nov. 1948, nº 86, 511.
(47) LEBEAU. — *Ann. Chim. Phys.*, 1905 [8], **6**, 422.
(48) TROOST. — *Ann. Chim. Phys.*, 1857 [3], **51**, 114.
(49) PINCK. — *Thèse Strasbourg*, 1923.
(50) VAN BEMMELEN. — *Chem. Weekbl.*, 1903, **6**, 63.
(51) TRAVERS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1912, A **87**, 163.
(52) LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *C. R.*, 1881, **93**, 294 et 329.
(53) Robert S. MULLIKEN. — *Reviews of Modern Physics*, 1930, **2**, 77.
(54) L. ANDRIEUX. — *Thèse Paris*, 1929.
(55) FRICKE et JUCAITES. — *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1930, **191**, 129.
(56) ALLEN et ROGERS. — *Amer. Chem. J.*, 1900, **24**, 304.
(57) RANKIN et WRIGHT. — *Amer. J. Soc.*, 1915 [4], **39**, 1.
(58) RANKIN et MERWIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 568.
(59) P. KLOCKSMANN. — *Lehrbuch der Mineralogie*, Université de Berlin, 1942.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 6

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1304, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 2470 — 12-1951.